

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOÃO FELIPE VIEIRA LIMA

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DO
AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507 (UNS S32750) NITRETADO POR
PLASMA A BAIXA TEMPERATURA

CURITIBA

2019

JOÃO FELIPE VIEIRA LIMA

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DO
AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507 (UNS S32750) NITRETADO POR
PLASMA A BAIXA TEMPERATURA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador:

Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

Co-orientadores:

Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

Prof. Dr. Cristiano José Scheuer

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

L732c

Lima, João Felipe Vieira

Caracterização microestrutural, mecânica e tribológica do aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750) nitretado por plasma a baixa temperatura [recurso eletrônico] / João Felipe Vieira Lima, 2019.

Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

Coorientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto; Prof. Dr. Cristiano José Scheuer

1. Processo de endurecimento superficial. 2. Aço inoxidável. I. Universidade Federal do Paraná. II. Cardoso, Rodrigo Perito. III. Brunatto, Silvio Francisco. IV. Scheuer, Cristiano José. V. Título.

CDD 620.11228



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
MECÂNICA - 40001016040P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **JOÃO FELIPE VIEIRA LIMA** intitulada: **CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL MECÂNICA E TRIBOLÓGICA DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507 (UNS S32750) NITRETADO POR PLASMA A BAIXA TEMPERATURA**., após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 12 de Fevereiro de 2019.


RODRIGO PERITO CARDOSO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


GIUSEPPE PINTAURO

Avaliador Externo (UTFPR)


CARLOS MAURICIO LEPIENSKI

Avaliador Externo (UTFPR)

AGRADECIMENTOS

Este presente trabalho não teria sido possível sem a colaboração, estímulo e empenho de diversas pessoas. Gostaria, por este facto, de expressar toda a minha gratidão e apreço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que esta tarefa tornasse realidade.

Inicialmente agradeço a **DEUS**, por me guiar, iluminar e me dar tranquilidade para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar com as dificuldades.

Ofereço este trabalho em memória aos meus avós **Maria do Socorro de Lima** e **José Silvano Gomes**, que sempre estarão presentes em meu coração, eternizo seus nomes em minha obra. Aos meus avós, **Maura Vieira Regis** e **Sandoval Vieira**, por exemplo de vida e amor.

Agradeço a toda minha família, em especial aos meus pais **Maria Liduina Vieira Lima** e **Paulo Silvano Lima**, de todos os amores que podemos receber durante a vida, o amor dos nossos pais é o mais especial. Não existe outro que consiga ser incondicional, e demonstrar ao mesmo tempo um interesse tão grande e genuíno na nossa felicidade. A Minha irmã **Yasmin Vieira Lima**, que em todas as horas difíceis me acolheu e me incentivou. A você, por ter compreendido a minha ausência e por sempre orar por mim.

Agradeço ao meu orientador, Professor **Rodrigo Perito Cardoso**, por acreditar em meu potencial e me auxiliou em toda a construção do meu perfil profissional e pessoal. Sou grato por todo o respeito e por disponibilizar do seu tempo para todas as orientações deste trabalho.

Agradeço aos meus co-orientadores **Silvio Francisco Brunatto** e **Cristiano José Scheuer**, pelo estímulo ao desenvolvimento desta dissertação e fundamentais ensinamentos que contribuíram para potencializar o meu entendimento sobre o trabalho.

Agradecimento especial a todos os meus professores (UFERSA e UFPR) que ao longo de minha caminhada foram responsáveis por me passar todo conhecimento necessário para meu crescer profissional. Em especial ao meu amigo Professor Rodrigo Nogueira Codes.

A todos os meus amigos e colegas da pós-graduação em engenharia mecânica da UFPR e do laboratório de pós e plasma (LTPP), pelo companheirismo, pela troca de conhecimentos e experiências, e pelas amizades construídas ao longo desse período, pois sem dúvida, tornaram os meus dias de trabalho bem mais agradáveis.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, pela acolhida.

Agradecimento pelo apoio, ajuda e amizade dos técnicos dos laboratórios: LabUSI (Laboratório de Usinagem), LaMaTS (Laboratório de Materiais e Tratamentos de Superfície) e LATES (Laboratório Aplicado de Tecnologia da Soldagem).

À CAPES pelo suporte financeiro à pesquisa que resultou neste trabalho.

RESUMO

A nitretação por plasma a baixa temperatura é um método eficiente para promover a melhoria das propriedades da superfície dos aços inoxidáveis. Este tratamento visa enriquecer a superfície do aço inoxidável com nitrogênio sem promover a precipitação de nitreto de cromo, o que reduziria a resistência à corrosão do aço inoxidável. Entre os aços inoxidáveis, os super duplex se destacam pela combinação atraente de propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão em meio contendo cloretos. Como resultado, esses aços são amplamente aplicados na indústria petroquímica e de petróleo e gás. Embora possuam propriedades mecânicas adequadas, sua dureza é relativamente baixa e, conseqüentemente, sua resistência ao desgaste pode ser insatisfatória para algumas aplicações, reduzindo a vida útil dos componentes. Neste cenário, o tratamento de nitretação a baixa temperatura é um método economicamente atrativo e tecnicamente viável para promover a melhoria no comportamento tribológico desta classe de aço inoxidável sem reduzir sua resistência à corrosão. Neste contexto, este trabalho apresenta um estudo que contempla a caracterização microestrutural, mecânica e tribológica do aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750), nitretado por plasma a baixa temperatura. Os tratamentos de nitretação foram realizados utilizando-se uma mistura gasosa composta por 70% de N_2 + 20% de H_2 + 10% de Ar a uma vazão de $3,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$. O efeito da temperatura e do tempo de tratamento nas propriedades de superfície do material tratado foi avaliado por duas séries de tratamento: i) tempo fixo de 4 h nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450 °C; e ii) temperatura fixa de 350 °C para tempos de tratamento de 2, 4 e 8 h. Todos os tratamentos foram realizados a uma pressão de 400 Pa e aplicando uma tensão de pico de 700 V. As amostras tratadas foram caracterizadas microestruturalmente por meio de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX), e as propriedades mecânicas através de medidas de microdureza Vickers. O desempenho tribológico foi avaliado através do teste de desgaste microabrasivo, e os mecanismos de desgaste foram analisados observando-se a superfície desgastada por MEV. A energia de ativação para difusão de nitrogênio foi calculada a partir da espessura da camada tratada formada sobre cada fase do aço estudado, γ -austenita e α -ferrita. Os resultados da caracterização microestrutural e mecânica mostram que a aplicação do tratamento de nitretação por plasma a baixa temperatura promove a formação de uma camada tratada composta por austenita expandida. Para curtos períodos e baixas temperaturas, a camada tratada formada sobre os grãos de ferrita é mais fina do que aquela formada sobre os grãos de austenita, mas a espessura da camada tratada é similar para temperaturas mais altas e tempos de tratamento maiores. Os valores calculados de energia de ativação para difusão de nitrogênio foram de 114,88 e 119,85 kJmol^{-1} , para camada formada sobre grãos austeníticos e ferríticos, respectivamente. A dureza da superfície tratada aumenta à medida que o tempo e a temperatura do tratamento são aumentados, atingindo um valor máximo de 1899 ± 227 , para o tratamento a 450 °C por 4h. Os resultados dos testes tribológicos mostram um aumento considerável na resistência ao desgaste microabrasivo do material tratado, que é diretamente proporcional à dureza da superfície tratada. A caracterização da área desgastada mostra a ocorrência de mecanismos de desgaste por riscamento e micro-rolamento. Os resultados aqui apresentados confirmam o potencial da aplicação do tratamento de nitretação por plasma em aço inoxidável super duplex SAF 2507.

Palavras chaves: Nitretação. Cinética de tratamento. Caracterização microestrutural.

ABSTRACT

Low-temperature plasma nitriding is an efficient method to promote the improvement of stainless steels surface properties. This treatment aims to enrich the stainless steel surface with nitrogen without promoting chromium nitride precipitation, which would reduce the stainless steel corrosion resistance. Among the stainless steels, super duplexes stand out due to their attractive combination of mechanical properties and excellent corrosion resistance in chlorides containing medium. As a result, these steels are widely applied in the petrochemical and oil and gas industry. Although they have adequate mechanical properties, their hardness is relatively low and, consequently, their wear resistance may be unsatisfactory for some applications, reducing the life of the components. In this scenario, low-temperature nitriding treatment is an economically attractive and technically feasible method to promote the improvement in the tribological behaviour of this class of stainless steel without reducing its corrosion resistance. In this context, this work presents a study that contemplates the microstructural, mechanical and tribological characterization of super duplex stainless steel SAF 2507 (UNS S32750), nitrided by plasma at low temperature. The nitriding treatments were carried out using a gas mixture consisting of 70% N₂ + 20% H₂ + 10% Ar at a flow rate of $3,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$. The effect of the treatment temperature and time on the surface properties of the treated material was evaluated by two treatment series: i) fixed time of 4 h at temperatures of 300, 350, 400 and 450 °C; and ii) fixed temperature of 350°C for treatment times of 2, 4 and 8 h. All the treatments were performed at a pressure of 400 Pa and applying a peak voltage of 700 V. The treated samples were characterized microstructurally by means of optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (DRX), and mechanical properties through Vickers microhardness measurements. The tribological performance was evaluated through microabrasive wear test, and the wear mechanisms were analyzed by observing the worn surface by SEM. The activation energy for diffusion of nitrogen was calculated from the treated layer formed over each phase of the studied steel, austenite and ferrite. The results of the microstructural and mechanical characterization show that the application of the low-temperature plasma nitriding treatment promotes the formation of a treated layer consisting of expanded austenite. For short times and low treatment temperatures the treated layer formed over ferrite grains is thinner than that formed over austenite grains, but the treated layer thickness became similar for higher temperatures and treatment times. The calculated values of activation energy for nitrogen diffusion were 114.88 and 119.85 kJmol⁻¹, layer formed over austenitic and ferritic grains, respectively). The treated surface hardness is increased as the treatment time and temperature are increased, reaching a maximum value of 1899 ± 227 . For the treatment at 450 °C for 4h. The tribological test results show a considerable increase in the microabrasive wear resistance of the treated material, which is directly proportional to the treated surface hardness. The characterization of worn area shows the occurrence of scratching and micro-rolling wear mechanisms. Finally, the results presented here confirm the potentiality of the application of the plasma nitriding treatment on super duplex stainless steel SAF 2507.

Keywords: Nitriding. treatment kinetics. Microstructural characterization.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. TAXA DE CORROSÃO DE UMA LIGA FERROSA EM FUNÇÃO DO TEOR DE CR, MOSTRANDO CRESCIMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM UMA ATMOSFERA INDUSTRIAL.....	25
FIGURA 2. MODIFICAÇÕES DE COMPOSIÇÃO A PARTIR DO AÇO INOXIDÁVEL 304 VISANDO DIFERENTES PROPRIEDADES.....	26
FIGURA 3. DIAGRAMA DE FASES FE-CR.....	27
FIGURA 4. MUDANÇA DA MICROESTRUTURA DE UM AÇO INOXIDÁVEL COM O AUMENTO DO TEOR DE NI.....	28
FIGURA 5. DIAGRAMA PSEUDO-BINARIO DE UM SISTEMA TERNÁRIO FE-CR-NI PARA (A) 70% FE E (B) 60% FE.....	29
FIGURA 6. DIAGRAMA DE SCHAEFFLER.....	33
FIGURA 7. MICROESTRUTURA EM 3D DE UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX LAMINADO.....	34
FIGURA 8. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NA PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS.....	37
FIGURA 9. CURVA TEMPERATURA TEMPO TRANSFORMAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507.....	37
FIGURA 10. SOLUBILIDADE DO NITROGÊNIO NA FERRITA E NA AUSTENITA.....	38
FIGURA 11. PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS.....	39
FIGURA 12. RELAÇÃO DENSIDADE DE CORRENTE-VOLTAGEM PARA VÁRIOS REGIMES DE DESCARGA D.C.....	41
FIGURA 13. DISTRIBUIÇÃO DE POTENCIAL NA DESCARGA LUMINESCENTE.....	42
FIGURA 14. INTERAÇÃO DAS ESPÉCIES DO PLASMA COM A SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO EM TRATAMENTO.....	43
FIGURA 15. ESQUEMAS DE (A) UMA SUPERFÍCIE ÁSPERA, DURA OU UMA SUPERFÍCIE MONTADA COM GRÃOS ABRASIVOS DESLIZANDO SOBRE UMA SUPERFÍCIE MAIS MACIA, E (B) GRÃOS ABRASIVOS LIVRES ENTRE AS SUPERFÍCIES COM PELO MENOS UMA DAS SUPERFÍCIES MAIS MACIAS DO QUE AS GRÃOS.....	50
FIGURA 16. MECANISMOS DE DESGASTE ABRASIVO: (A) MICRO-CORTE; (B) MICRO-TRINCAMENTO OU LASCAMENTO; (C) SULCAMENTO; E (D) ARRANCAMENTO DE GRÃOS POR DEFORMAÇÃO REPETITIVA.....	51

FIGURA 17. PRINCÍPIO DE ENSAIO " <i>DIMPLE GRINDER</i> ".....	52
FIGURA 18. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PRINCÍPIO DO ENSAIO DE DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR ESFERA ROTATIVA; "D" É O DIÂMETRO DA ESFERA DE ENSAIO, " F_N " É A FORÇA NORMAL E "H" É A PROFUNDIDADE DA CRATERA DE DESGASTE.....	53
FIGURA 19. PRINCÍPIO DO (A) DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR RISCAMENTO E DO (B) DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR ROLAMENTO.....	55
FIGURA 20. MARCAS DE (A) DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR RISCAMENTO (COZZA ET AL., 2009) E (B) DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR ROLAMENTO (TREZONA ET. AL, 1999), GERADAS EM ENSAIOS DE DESGASTE MICRO- ABRASIVO POR ESFERA ROTATIVA.....	55
FIGURA 21. INDICAÇÃO DAS LINHAS DE CORTE E DA GEOMETRIA DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NO TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA DO SAF 2507.....	56
FIGURA 22. MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507, REVELADA ATRAVÉS DE ATAQUE QUÍMICO MARBLE.....	57
FIGURA 23. DIFRATOGRAMA OBTIDO PARA O AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507 NO ESTADO COMO FORNECIDO.....	58
FIGURA 24. SISTEMA DE TRATAMENTO TERMOQUÍMICO POR PLASMA.....	59
FIGURA 25. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÂMARA DE VÁCUO UTILIZADO NOS TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	61
FIGURA 26. ESQUEMA APRESENTANDO AS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA EMPREGADAS NESTA PESQUISA.....	62
FIGURA 27. EQUIPAMENTO DE ENSAIO DE DESGASTE MICROABRASIVO DO TIPO ESFERA ROTATIVA LIVRE MARCA CSM MODELO CALOWEAR.....	66
FIGURA 28. AEROSIL 200 SÍLICA PIROGÊNICA HIDROFÍLICA.....	67
FIGURA 29. PARTÍCULAS AGLOMERADAS DO AEROSIL 200.....	67
FIGURA 30. EFEITO DE BORDA EM UMA DAS AMOSTRAS DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX ESTUDADO NITRETADA A 400°C POR 4H.....	70
FIGURA 31. SUPERFÍCIE DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX NITRETADO ESTUDADO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS E TEMPOS DE TRATAMENTO: (A) 300 °C - 4 H, (B) 350 °C - 2 H, (C) 350 °C - 4 H, (D) 350 °C - 8 H, (E) 400 °C - 4 H, (F) 450 °C - 4 H.....	72

FIGURA 32. AMPLIFICAÇÃO DA MICROGRAFIA APRESENTADA NA FIGURA 31 (E) EVIDENCIANDO AS LINHAS DE DESLIZAMENTO SOBRE A SUPERFÍCIE DO AÇO SAF 2507 NITRETADO A 400 °C DURANTE 4 H.	73
FIGURA 33. MEV DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DO AÇO SAF 2507 NITRETADAS POR PLASMA NAS DIFERENTES CONDIÇÕES ESTUDADAS: (A) 300 °C - 4 H, (B) 350 °C - 2 H, (C) 350 °C - 4 H, (D) 350 °C - 8 H, (E) 400 °C - 4 H, (F) 450 °C - 4 H.	74
FIGURA 34. REGIÃO DE PRECIPITADOS SEMELHANTES A AGULHAS NOS LIMITES ENTRE A CAMADA TRATADA E O SUBSTRATO PARA GRÃO DA FERRITA.	76
FIGURA 35. EVOLUÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA TRATADA, SOBRE GRÃOS FERRÍTICOS E AUSTENÍTICOS, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (A) E DO TEMPO (B) DE NITRETAÇÃO.	78
FIGURA 36. VARIAÇÃO DO LOGARITMO DA ESPESSURA DA CAMADA EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA ABSOLUTA (<i>ARREHNIIUS PLOT</i>). ...	79
FIGURA 37. EVOLUÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE NITRETAÇÃO.	81
FIGURA 38. PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA A DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE 4 H. UM PADRÃO PARA A AMOSTRA SEM TRATAMENTO É IGUALMENTE APRESENTADO.	82
FIGURA 39. PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA A 350°C PARA TEMPOS DE 2, 4 E 8 H. UM PADRÃO PARA A AMOSTRA SEM TRATAMENTO É IGUALMENTE APRESENTADAS.	82
FIGURA 40. AMPLIAÇÃO DA FIGURA 38 E 39 NA REGIÃO DOS PRINCIPAIS PICOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.	84
FIGURA 41. MICRODUREZA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DO SAF 2507 SEM TRATAMENTO (ST) E NITRETADAS (T) POR PLASMA NAS DIFERENTES TEMPERATURAS (A) E TEMPOS (B).	86
FIGURA 42. EVOLUÇÃO DO VOLUME DE DESGASTE (V) EM FUNÇÃO DO PRODUTO ENTRE A DISTÂNCIA DE ROLAMENTO (S) E A CARGA APLICADA (F_N) PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS VARIANDO (A) TEMPERATURA E (B) TEMPO.	88

FIGURA 43. EVOLUÇÃO DO COEFICIENTE DE DESGASTE ABRASIVO (K) EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DE ROLAMENTO (S) PARA AS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO (ST) E NITRETADAS VARIANDO (A) TEMPERATURA E (B) TEMPO.....	90
FIGURA 44. COEFICIENTE DE DESGASTE ABRASIVO (K) NO RPD EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA (A) E TEMPO (B) DE NITRETAÇÃO.	92
FIGURA 45. VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DESGASTE ABRASIVO (K) EM FUNÇÃO (A) DA DUREZA E (B) DA ESPESSURA DA CAMADA NITRETADA.	93
FIGURA 46. EVOLUÇÃO DA PROFUNDIDADE DA CRATERA DE DESGASTE (H) EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DE ROLAMENTO (S) PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS VARIANDO (A) TEMPERATURA E (B) TEMPO.....	95
FIGURA 47. MORFOLOGIA DO CENTRO DAS CRATERAS DE DESGASTE OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS: (A) ST, (B) 300 °C - 4 H, (C) 350 °C - 2 H, (D) 350 °C 4 H; (E) 350 °C - 8 H; (F) 400 °C - 4 H E (G) 450 °C - 4 H. DISTÂNCIA DE ROLAMENTO DE 15.1 M.....	97
FIGURA 48. RELAÇÃO ENTRE O COEFICIENTE DE DESGASTE ABRASIVO (K) COM A RAZÃO ENTRE AS DUREZAS DO MATERIAL ABRASIVO (H_A) E DO MATERIAL DESGASTADO (H_S).	105

LISTA DE TABELAS

TABELA 2. ELEMENTOS DE LIGA E SUA INFLUÊNCIA NOS AÇOS INOXIDÁVEIS.	29
TABELA 1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPER DUPLEX.	35
TABELA 3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507 (UNS 32750).	57
TABELA 4. CONDIÇÕES DE ENSAIO DE DUREZA VICKERS	63
TABELA 5. PARÂMETROS EMPREGADOS PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE DESGASTE MICROABRASIVO - CONFIGURAÇÃO ESFERA ROTATIVA LIVRE.	69
TABELA 6. VALORES DE PROFUNDIDADE DE INDENTAÇÃO E ESPESSURA DA CAMADA.	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI – *American Iron and Steel Institute* (Instituto Americano do Ferro e Aço);
ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana para Testes e Materiais);
CCC – Cúbico de Corpo Centrado;
CFC – Cúbico de Face Centrada;
d.c – *direct current* (corrente contínua);
DRX – Difração de raios x;
ddp – Diferença de potencial;
HC – Hexagonal Compacta;
HV – Dureza na escala Vickers;
MO – Microscopia ótica.
MEV – Microscopia eletrônica de varredura;
SAF – *Sandvik Austenitic Ferritic*;
sccm – *Standard Cubic Centimeter per minute* (centímetro cúbico normal por minuto);
UNS – *Unified Numbering System* – Sistema Unificado de Numeração;

LISTA DE SÍMBOLOS

α -Fe – Ferrita - Fase alfa;

γ -Fe – Austenita - Fase gama;

δ – Ferrita delta;

σ – Fase Sigma;

γ_N – Austenita expandida pelo nitrogênio;

α_N – Ferrita expandida pelo nitrogênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	JUSTIFICATIVA	21
1.2	OBJETIVOS	22
1.3	ESTRUTURA da dissertação	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS	24
2.1.1	Diagrama de equilíbrio de fases “Fe-Cr”	26
2.1.2	Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr-Ni	28
2.1.3	Influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis	29
2.1.4	Influência do nitrogênio nos aços inoxidáveis	30
2.1.5	Aços inoxidáveis duplex	31
2.1.6	Tratamentos térmicos e precipitação de fases intermetálicas em aços inoxidáveis duplex.	35
2.1.7	Formação de nitretos de cromo	38
2.2	TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS POR PLASMA	39
2.2.1	O plasma	39
2.2.2	Descarga elétrica luminescente	40
2.2.3	Nitretação por plasma a baixa temperatura	43
2.3	MECANISMOS DE DEterioração DOS MATERIAIS	47
2.3.1	Deterioração por desgaste	47
2.3.2	Desgaste Abrasivo	50
2.3.3	O Ensaio de desgaste micro-abrasivo por espera rotativa	53
3	MATERIAIS, MÉTODOS E APARATO EXPERIMENTAL	56
3.1	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E CONFEÇÃO DAS AMOSTRAS	56
3.2	SISTEMA DE TRATAMENTO POR PLASMA	58
3.3	PROCEDIMENTOS UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS	61
3.3.1	Preparação das amostras	61

3.3.2 Tratamento termoquímico de nitretação por plasma	62
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS TRATADAS	63
3.4.1 Determinação do endurecimento superficial	63
3.4.2 Determinação das fases presentes na superfície tratada.....	64
3.4.3 Análise metalográfica	64
3.4.4 Determinação das espessuras da camada nitretada e cálculo da energia de ativação para difusão do nitrogênio.....	65
3.4.5 Ensaio de desgaste microabrasivo – configuração esfera rotativa livre. .	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	70
4.1 RESPOSTA DA SUPERFÍCIE AO TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA.....	70
4.2 ANÁLISES DA CAMADA NITRETADA	73
4.3 ANÁLISE DE DIFRATOMETRIA DE RAIO X (DRX)	81
4.4 ENDURECIMENTO SUPERFICIAL DEVIDO À CAMADA NITRETADA.....	85
4.5 COMPORTAMENTO AO DESGASTE MICROABRASIVO	88
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	106
5.1 CONCLUSÕES	106
5.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
REFERÊNCIAS.....	109
APÊNDICE: DADOS COMPLEMENTARES DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	119
ANEXO 1 – VALORES DO ENSAIO DE DESGASTE MICROABRASIVO.....	119

1 INTRODUÇÃO

O atual estágio de desenvolvimento industrial tem demandado por materiais de alto desempenho. Esse requisito tem motivado a realização de pesquisas que visam o desenvolvimento de novos materiais, ou a otimização de materiais já existentes através da aplicação de técnicas de modificação química/estrutural. Neste contexto, uma das linhas adotadas para suprir as demandas geradas pela indústria busca desenvolver e aprimorar técnicas de tratamento superficial com objetivo de adequar as propriedades da superfície dos materiais para condições de operação cada vez mais severas.

Dentre os materiais que encontram grande aplicação nos diversos segmentos industriais destacam-se os aços inoxidáveis. Esses aços têm como característica intrínseca a alta resistência à corrosão, a qual é associada à formação de uma camada superficial passiva de óxido de cromo, garantindo que, em ambientes agressivos, estes aços não sofram degradação por corrosão. A formação desta camada superficial ocorre devido ao cromo (Cr), se presente em solução sólida na matriz destes aços em quantidades superiores a 10,5% em peso (LIPPOLD E KOTECKI, 2005).

Dentre os diversos aços que constituem a classe dos inoxidáveis, os aços duplex e super duplex se destacam por apresentarem propriedades mecânicas intermediárias entre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, e por apresentarem elevada resistência à corrosão em meios contendo cloretos. Em virtude disso, esses aços são amplamente utilizados na indústria petroquímica e de óleo e gás, aplicações estas que requerem a conciliação entre propriedades mecânicas e de resistência à corrosão e ao desgaste. Todavia, os aços inoxidáveis super duplex possuem dureza relativamente baixa o que lhes proporciona uma baixa resistência ao desgaste, o que por sua vez limita seu campo de aplicação. Desta forma, para que estes aços adquiram propriedades adequadas para emprego em condições severas, pode-se recorrer à uma técnica de tratamento de superfície. Contudo o tratamento selecionado não deve reduzir a resistência à corrosão do material. Para suprir estes requisitos, diversos autores têm investigado e demonstrado os benefícios da aplicação dos tratamentos termoquímicos assistidos por plasma.

Neste sentido, os tratamentos de nitretação e cementação a baixa temperatura assistidos por plasma vem ganhando destaque, pois, além de conferir à superfície dos aços inoxidáveis as propriedades desejadas, apresentam elevada eficiência energética e baixo consumo de gás, o que reduz impactos ambientais (BELL et al., 2000; BELL E DEARNLEY, 1994; BELL E STAINES, 1981).

O potencial de aplicação dos tratamentos termoquímicos assistidos por plasma sobre os aços inoxidáveis é demonstrado pelas excelentes propriedades de superfície obtidas através do seu emprego. Não obstante ao grande número de trabalhos acadêmicos já desenvolvidos no tema, a aplicação destes sobre os aços inoxidáveis duplex e super duplex foi pouco explorada na literatura (BLAWERT et al., 1996). Esses aços são caracterizados por apresentarem uma microestrutura contendo as fases austenita (CFC) e ferrita (CCC). A quantidade de cada fase é função da composição química e do tratamento térmico ao qual o aço é submetido e, em geral, na condição recozido a fração das fases é igual (50% austenita e 50% ferrita). Os principais elementos de liga dos aços inoxidáveis duplex são o Cr e o níquel (Ni), mas nitrogênio (N), molibdênio (Mo), cobre (Cu), silício (Si) e tungstênio (W) são adicionados para garantir a estabilidade microestrutural e a resistência à corrosão desejada (DAVIS, 1994; MODENESI, 2001).

No que tange a aplicação dos tratamentos termoquímicos assistidos por plasma sobre os aços inoxidáveis duplex, verifica-se que para a nitretação o emprego de temperaturas de tratamento entre 450 e 550 °C promove prejuízo à resistência à corrosão do aço, em virtude da formação de nitretos de cromo. Conforme sabido, a precipitação de tais fases promove a redução do teor do cromo em solução sólida e, por conseguinte, da resistência à corrosão do material (BLAWERT et al., 1996). Neste contexto, conforme demonstrado por alguns autores (ALPHONSA et al., 2015; BLAWERT, 1996; BIELAWSKI E BARANOWSKA, 2010) a aplicação da nitretação por plasma sobre os aços inoxidáveis duplex em temperaturas inferiores a 400 °C, promove a formação de uma camada superficial constituída pelas fases austenita (fase S, γ_N) e ferrita (α_N) expandidas pelo nitrogênio, sem formação de nitretos de cromo.

A aplicação da nitretação por plasma sobre os aços inoxidáveis super duplex foi ainda menos explorada quando comparada aos duplex. Tendo em vista os estudos já realizados no tema demonstrando os benefícios da aplicação deste tratamento sobre os aços inoxidáveis, é de se inferir o mesmo para esta classe de aço inoxidável.

Contudo estudos são necessários para comprovar esta premissa, pois, por exemplo, o maior teor de elementos de ligas dos aços inoxidáveis super duplex poderia levar a resultados diferentes daqueles obtidos nos aços inoxidáveis duplex. No caso específico do aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750), de interesse neste trabalho, encontrou-se na literatura especializada somente o trabalho do Oliveira et. al. (2018) no qual o referido material foi nitretado por plasma na faixa de temperatura entre 292 a 401 °C. Os autores verificaram a modificação da estrutura na superfície do material tratado, onde observou-se a formação de nitretos de ferro (ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N) preferencialmente na fase ferrita (α -Fe), enquanto a fase γ_N (fase S) foi produzida nos grãos da austenita (γ -Fe). Os autores citados demonstraram que os grãos γ -modificados apresentaram expansão da rede devido a introdução de N, mantendo a ductilidade, ao passo que, os grãos α -modificados apresentaram uma camada nitretada mais delgada e de maior dureza, a qual demonstrou uma intensa fragilidade sob indentação. No trabalho do OLIVEIRA 2018 foi evidenciado que a fase γ_N se formou na superfície da amostra nitretada a 401 °C em ambos os grãos (α -Fe e γ -Fe).

Considerando o exposto, propõe-se nesse trabalho realizar o estudo da aplicação do tratamento de nitretação a baixa temperatura assistida por plasma do aço inoxidável super duplex SAF 2507. Por meio da variação dos parâmetros de tratamento (temperatura e tempo de nitretação), serão estudadas as características da camada nitretada formada, considerando sua microestrutura, dureza e comportamento ao desgaste micro-abrasivo.

1.1 JUSTIFICATIVA

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex vem sendo amplamente utilizados em meio industrial em função das suas excelentes propriedades mecânicas e eletroquímicas. No entanto, em aplicações onde é requisita elevada resistência ao desgaste, é necessário que suas propriedades tribológicas sejam melhoradas, de modo que estes venham a resistir às solicitações de degradação existentes no meio de aplicação, ampliando a vida útil dos componentes e reduzindo custos de operação. Neste contexto, os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma a baixa temperatura constituem uma alternativa técnica e economicamente viável para esse propósito pois, através da sua aplicação é possível obter uma excelente combinação entre propriedades mecânicas, tribológicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex (ALPHONSA et al., 2015; BLAWERT, 1996; BIELAWSKI E BARANOWSKA, 2010; OLIVEIRA et al. 2018). Dentre os tratamentos termoquímicos disponíveis para esse fim, os processos assistidos por plasma destacam-se em relação às demais técnicas, em virtude do efeito de pulverização catódica (*sputtering*) gerado pelo bombardeamento das espécies do plasma, que promove a remoção do filme passivado que atua como uma barreira à difusão do nitrogênio.

Dentre os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, o processo mais aplicado é a nitretação. A sua aplicação sobre os aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos já foi extensivamente estudada. Porém, conforme afirmado anteriormente, o seu emprego sobre os aços inoxidáveis duplex, e mais especificamente sobre os aços inoxidáveis super duplex, foi pouco explorada. Dada a carência de estudos experimentais no tema, muitos aspectos relacionados aos parâmetros de processo e seu efeito sobre as características microestruturais e comportamento tribológico da camada tratada ainda necessitam ser investigadas e entendidas, o que justifica a realização deste trabalho. Além de permitir o avanço científico e tecnológico do tema, os resultados obtidos a partir da realização deste trabalho possibilitarão ampliar o campo de aplicações do material tratado.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a aplicação do tratamento termoquímico de nitretação a baixa temperatura assistida por plasma sobre o aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS 32750), buscando entender o efeito das alterações microestruturais sobre o comportamento em desgaste microabrasivo da superfície tratada. Para atender a esse propósito, os seguintes objetivos específicos deverão ser atingidos:

- Estudar o efeito da temperatura e do tempo de nitretação sobre a espessura, dureza e fases presentes nas camadas tratadas;
- Estudar o efeito do nitrogênio na transformação da matriz do aço junto à superfície tratada, com o objetivo de verificar se ocorre a formação de austenita expandida nos grãos ferríticos;
- Estudar a correlação existente entre as características das superfícies nitretadas com o seu comportamento tribológico.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O corpo do texto deste trabalho está dividido em cinco capítulos, incluindo este primeiro que faz a introdução ao tema que será abordado na dissertação de mestrado.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica dos temas relevantes ao desenvolvimento desta dissertação, apresentando a fundamentação teórica necessária para o seu entendimento.

O capítulo 3 aborda a metodologia e os procedimentos experimentais utilizados para a execução da pesquisa, descrevendo o material empregado, os equipamentos utilizados, as condições de tratamentos aplicadas e as técnicas usadas na caracterização.

O capítulo 4 é dedicado à apresentação e discussão dos resultados.

Finalizando a dissertação, no capítulo 5 são descritas as considerações finais, sendo apresentadas as conclusões obtidas e as sugestões de trabalhos futuros à serem desenvolvidos para avanço do tema estudado.

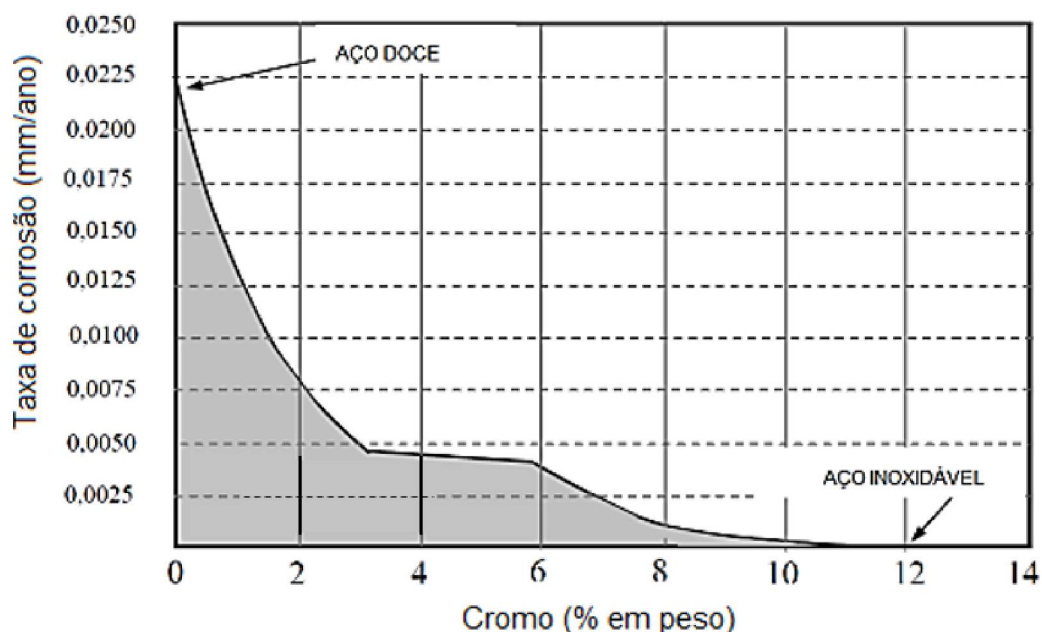
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

A adição de cromo nos aços, com visível efeito benéfico na resistência à corrosão, é atribuída a Frenchman Berthier, que desenvolveu no ano de 1821 uma liga com 10,5% em peso de cromo recomendada para indústria de talheres. Porém, o interesse por essas ligas só ressurgiu na indústria bélica Inglesa em meados de 1900, quando Harry Brearley iniciou sua pesquisa para desenvolver uma liga que resistisse à corrosão, suprimindo assim a necessidade da indústria de armamentos. Brearley desenvolveu uma liga ferrítica com 13% de Cr em peso. Entretanto, os créditos da descoberta são disputados por outros pesquisadores, como Strauss e Maurer que, nesse mesmo período, na Alemanha, desenvolveram uma liga austenítica Fe-Cr-Ni. Hoje esses aços são produzidos como ligas fundidas ou forjadas e, geralmente, são compostos principalmente por ferro com 12-30% em peso de cromo, 0-22% em peso de níquel e pequenas quantidades de outros elementos de liga. (LIPPOLD E KOTECKI, 2005; MODENESI, 2001).

Os aços inoxidáveis são uma classe importante de materiais de engenharia, sendo amplamente utilizados em meio industrial. Esses constituem um grupo de aços alta liga por apresentarem mais de 5% em peso de elementos de liga e se baseiam nos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni. Para serem inoxidáveis estes aços devem conter no mínimo 10,5% em peso de cromo dissolvido em solução sólida (MODENESI, 2001). Os principais grupos de aços inoxidáveis são ferríticos, martensíticos e austeníticos. Podemos encontrar também os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação e os aços inoxidáveis duplex. O cromo em solução sólida presente nestes aços promove a formação de uma camada de óxido passiva (rica em Cr) na superfície do material (SEDRIKS, 1986). Essa camada impede a oxidação e é capaz de se auto-regenerar, quase instantaneamente, caso seja danificada mecânica e/ou quimicamente, mantendo assegurada a resistência à corrosão do aço (LIPPOLD E KOTECKI, 2005; WASHKO E AGGEN, 1990). Na FIGURA 1 observa-se o crescimento da resistência à corrosão, em uma atmosfera industrial, de ligas ferrosas em função do aumento do teor de cromo.

FIGURA 1. TAXA DE CORROSÃO DE UMA LIGA FERROSA EM FUNÇÃO DO TEOR DE Cr, MOSTRANDO CRESCIMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM UMA ATMOSFERA INDUSTRIAL.

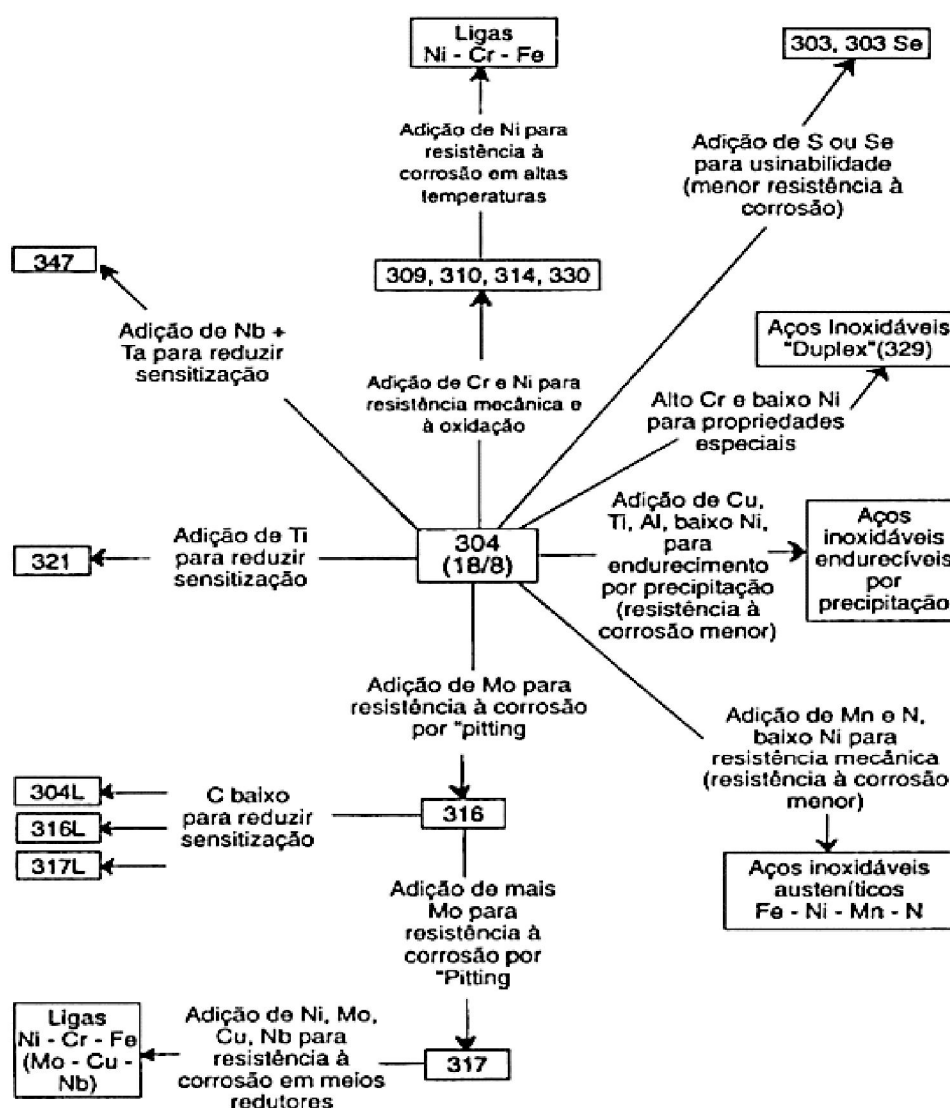


FONTE: ADAPTADO DE CHIAVERINI, 1977.

Além do Cr, os elementos de liga como níquel e carbono também tem papel fundamental nos aços inoxidáveis. O níquel é um elemento austenitizante e confere maior ductilidade, resistência mecânica e soldabilidade aos aços inoxidáveis e, se adicionado em grande quantidade, torna o aço não magnético. O carbono causa endurecimento do aço, mas, se associado ao cromo prejudica a resistência à corrosão do aço. Desta forma, exceto para os aços inoxidáveis martensíticos, deve-se reduzir a presença de carbono a menos de 0,03% em peso, para que este não se combine com o cromo reduzindo pontualmente a concentração deste elemento em solução sólida e permitindo ataque corrosivo localizado.

Diferentes elementos podem ser adicionados aos aços inoxidáveis para melhorar as características destes materiais, controlando a microestrutura e/ou suas propriedades, como níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio (ASM HANDBOOK, 1996). Na FIGURA 2, observa-se que a partir do inoxidável 304, com a adição de elementos de liga se obtém diferentes aços inoxidáveis, como por exemplo os Duplex com alto Cr e baixo Ni.

FIGURA 2. MODIFICAÇÕES DE COMPOSIÇÃO A PARTIR DO AÇO INOXIDÁVEL 304 VISANDO DIFERENTES PROPRIEDADES.



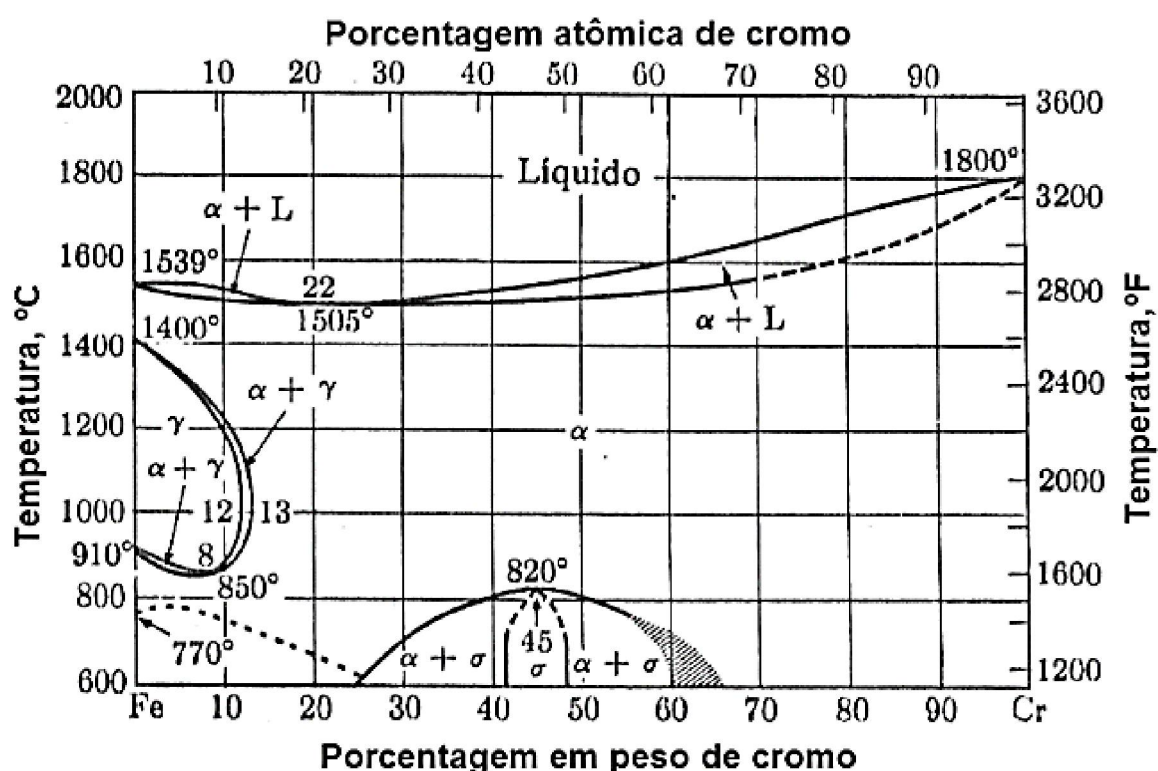
FONTE: PADILHA E GUEDES (2004).

2.1.1 Diagrama de equilíbrio de fases "Fe-Cr"

O diagrama de equilíbrio Fe-Cr (FIGURA 3) pode ser usado para prever a estabilidade de fases e descrever transformações de fase nos aços inoxidáveis. Podemos observar a partir deste diagrama que existe uma solubilidade completa do Cr em ferro a elevadas temperaturas e a solidificação de todas as ligas Fe-Cr ocorre como fase ferrítica (α -Fe) que é cúbica de corpo centrado (CCC).

Para ligas contendo menos de 13% em peso de Cr, a uma temperatura entre 850 °C e 1400 °C forma-se uma fase austenita (γ -Fe), de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) (LIPPOLD E KOTECKI, 2005). Na FIGURA 3 observa-se ainda a existência da fase sigma (σ -Fe), com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), que existe para temperaturas abaixo de 820 °C e com teores de cromo (Cr) acima de 25% em peso. Esta fase, quando formada, causa fragilidade no aço e deve ser evitada (LIPPOLD E KOTECKI, 2005).

FIGURA 3. DIAGRAMA DE FASES Fe-Cr.



FONTE: ADAPTADO DE LIPPOLD E KOTECKI (2005).

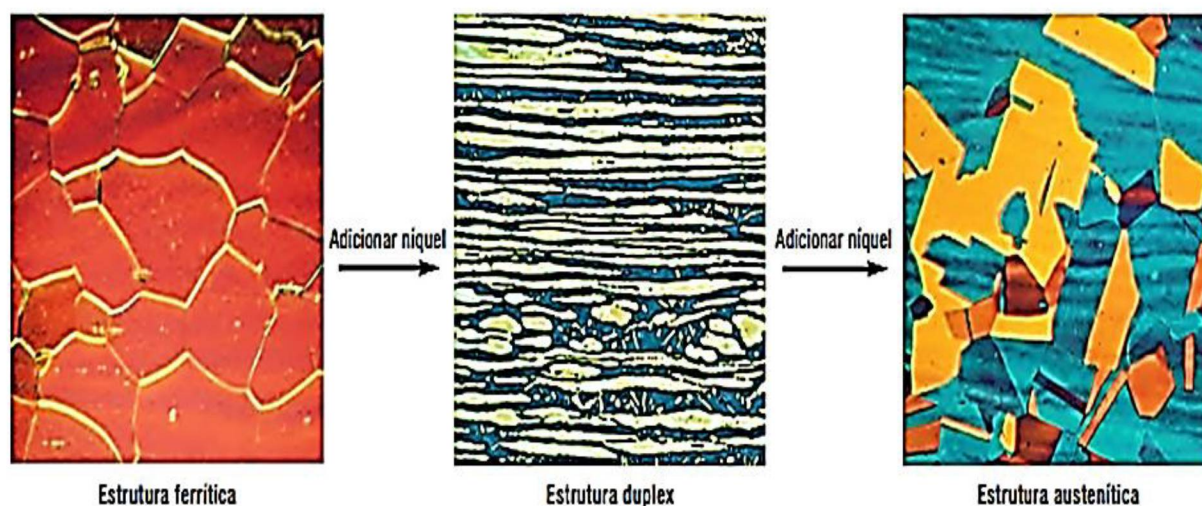
A introdução de elementos de liga ao sistema binário Fe-Cr causa mudanças nas características de transformações de fase, como exemplo: expansão/contração do campo de estabilidade da austenita e da ferrita, aumento/diminuição da temperatura de início da martensita (M_s) e fim da formação da martensita (M_F), deslocamento das curvas de transformação sob resfriamento contínuo, formação de novas fases, etc.

Assim os diagramas ternários Fe-Cr-Ni são mais apropriados para descrever o equilíbrio de fase nos aços inoxidáveis duplex, de especial interesse neste trabalho, que será discutido na próxima seção.

2.1.2 Diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr-Ni

O níquel é um estabilizador da austenita e promove uma mudança da estrutura cristalina do aço inoxidável de cúbica de corpo centrado (ferrítica) para cúbica de face centrada (austenítica) como pode ser visto na FIGURA 4.

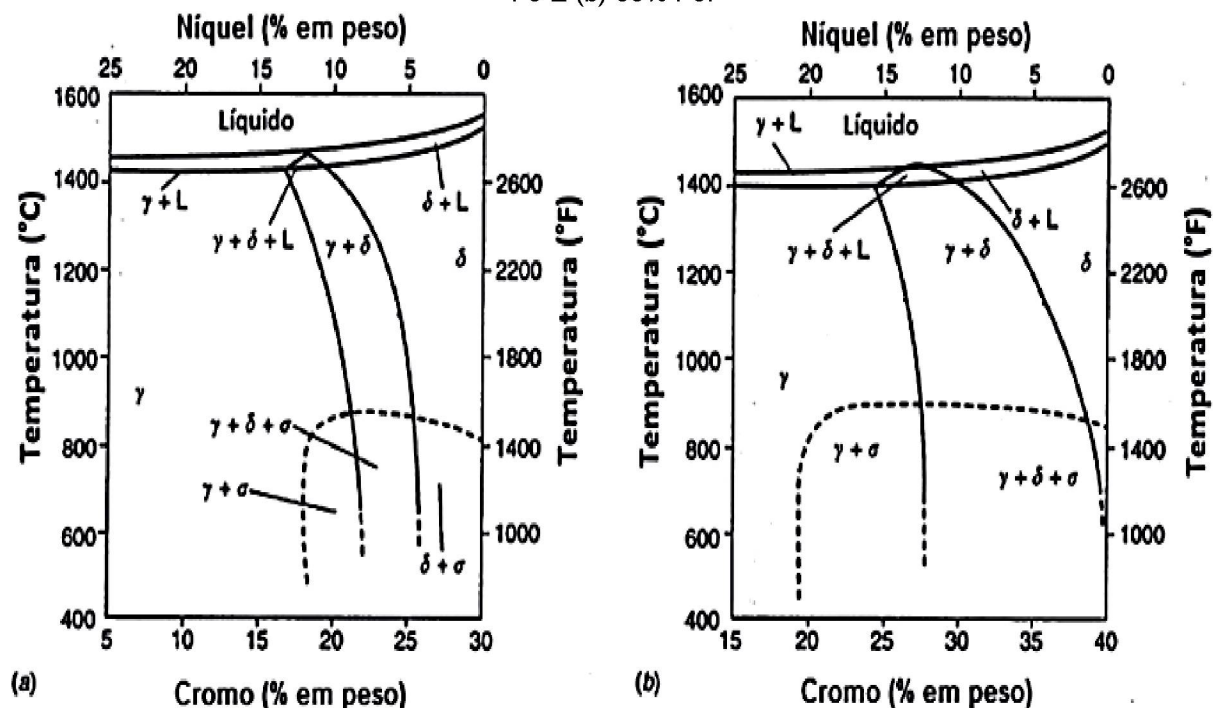
FIGURA 4. MUDANÇA DA MICROESTRUTURA DE UM AÇO INOXIDÁVEL COM O AUMENTO DO TEOR DE Ni.



FONTE: ADAPTADO DE IMOA (2012).

A adição do níquel ao sistema Fe-Cr tem como finalidade expandir a lupa austenítica e permitir, por exemplo, que a austenita seja uma fase estável na temperatura ambiente. Esse sistema ternário é base dos aços inoxidáveis austeníticos e duplex. Se considerarmos uma seção com quantidade de Fe constante do diagrama de fase ternário Fe-Cr-Ni um diagrama pseudo-binário é gerado, como é visto na FIGURA 5. Esses diagramas são utilizados para explicar as transformações de fase dos aços austeníticos e duplex (MAGNABOSCO, 2001; POTGIERTER E CORTIE, 1991; LIPPOLD E KOTECKI, 2005). Nos gráficos (a) e (b) da FIGURA 5 observa-se uma pequena região triangular entre as linhas solidus e liquidus, essa região trifásica é caracterizada por apresentar as fases ferrita, austenita e líquido em equilíbrio. Desta região pode-se separar as ligas em dois grupos, as que solidificam como austenita, à esquerda, e as que solidificam como ferrita, à direita. Estruturas duplex somente poderão ser solidificadas se a composição da liga estiver dentro do campo $\alpha + \gamma$. Dependendo da composição da liga, a ferrita ou a austenita podem se formar primeiramente a partir do metal líquido (SOLOMON E DEVINE, 1983).

FIGURA 5. DIAGRAMA PSEUDO-BINARIO DE UM SISTEMA TERNÁRIO Fe-Cr-Ni PARA (a) 70% Fe E (b) 60% Fe.



FONTE: LIPPOLD E KOTECKI (2005).

Da FIGURA 5 temos os aços inoxidáveis ferríticos com pouco ou nenhum níquel, os aços inoxidáveis duplex com quantidade baixa a média de níquel, 1,5 a 7%, e os aços inoxidáveis austeníticos da série 300 com ao menos 6% de níquel.

Outro aspecto importante é que a adição de níquel retarda a formação de fases intermetálicas, prejudiciais nos aços inoxidáveis em geral, porém a adição de nitrogênio é mais eficiente em retardar a formação dos intermetálicos nos aços duplex. Sendo o caso dos aços inoxidáveis duplex de interesse neste trabalho. Mais detalhes desta classe serão apresentados nas seções 2.1.4.

2.1.3 Influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis

Na TABELA 1 é apresentada a influência de alguns dos principais elementos de liga nos aços inoxidáveis.

TABELA 1. ELEMENTOS DE LIGA E SUA INFLUÊNCIA NOS AÇOS INOXIDÁVEIS.

ELEMENTOS	INFLUÊNCIA
Cromo (Cr)	Elemento ferritizante que promove resistência à corrosão pela formação do filme passivo (Cr_2O_3) na superfície do material.

	A formação de fase ricas em cromo, como fase sigma, nitretos e carbonetos, conduz a um decréscimo de resistência à corrosão e da tenacidade do aço.
Molibdênio (Mo)	Age como estabilizador da ferrita e aumenta a passividade e a resistência química dos aços inoxidáveis, sobretudo na presença de cloretos. Similar ao cromo, o molibdênio também é um forte formador da fase sigma. Melhora a resistência à corrosão por pites (LIPPOLD E KOTECKI, 2005).
Níquel (Ni)	O níquel favorece a formação da austenita e, em associação ao cromo, melhora a resistência à corrosão do aço inoxidável. Nas ligas com elevados teores de cromo exerce uma importante ação sobre a zona de estabilidade da fase sigma.
Nitrogênio (N)	Estabiliza a austenita. Melhora a resistência à corrosão por pite, aumenta a dureza e a resistência mecânica.
Manganês (Mn)	Estabiliza a austenita. Também aumenta a solubilidade de N em γ . A adição combinada de Mn e N em aços inoxidáveis duplex causa uma melhoria na resistência à corrosão por pites. (GUNN, 2003)
Cobre (Cu)	Melhora a resistência à corrosão. Em geral, para aços inoxidáveis duplex, a quantidade limite de cobre é de 2,0%, pois acima deste teor a ductilidade a quente é reduzida e pode ocorrer um endurecimento por precipitação da fase ϵ . (GUNN, 2003).
Carbono (C)	Os aços inoxidáveis duplex geralmente apresentam um baixo teor de C (0,02 - 0,03%), evitando assim a formação de carbonetos de cromo que funcionam como regiões de iniciação da corrosão.

FONTE: AUTORIA PRÓPRIA.

2.1.4 Influência do nitrogênio nos aços inoxidáveis

O nitrogênio geralmente está presente como uma impureza em muitos aços inoxidáveis, entretanto, é uma adição intencional em alguns dos aços inoxidáveis austeníticos e em quase todos os aços inoxidáveis duplex.

É capaz de estabilizar a fase austenita, e sua presença, mesmo em pequenas quantidades (em torno de 0,15% em peso), age como um forte endurecedor da austenita (quando dissolvido em solução sólida), aumentando assim a resistência mecânica dessas ligas (LIPPOLD E KOTECKI, 2005).

Contudo, em elevada quantidade, o nitrogênio aumenta a tendência de ocorrer a precipitação de nitretos de cromo, reduzindo assim a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. (PINEDO E MONTEIRO, 2004).

Nos aços inoxidáveis duplex, o nitrogênio é adicionado para melhorar a resistência mecânica, e, mais importante, para aumentar a resistência à corrosão por pite e em fresta. Entretanto, se a solubilidade de nitrogênio for excedida, existe de formação de nitretos na fase ferrita. Merece destaque o fato de que a solubilidade de nitrogênio é relativamente baixa nos aços inoxidáveis, particularmente na fase ferrita (IMO, 2012). Contudo, através do tratamento termiquímico a baixa temperatura é possível introduzir elevados teores de N em solução sólida nas superfícies de aços inoxidáveis sem que ocorra a precipitação de nitretos de cromo. Com isso pode-se obter os efeitos descritos acima em maior intensidade nas superfícies tratadas.

2.1.5 Aços inoxidáveis duplex

Um dos principais grupos de aços inoxidáveis para a indústria química e petroquímica é o grupo dos aços inoxidáveis duplex (ferrítico-austenítico), que foi desenvolvido na busca de um aço com maior resistência mecânica e maior resistência à corrosão, quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, em ambientes agressivos com cloretos. Esses aços estão disponíveis comercialmente desde a década de 1930, e tem como principais características: menor custo de ciclo de vida, alta resistência a corrosão sob tensão e erosão em diversos ambientes, alta resistência mecânica e boa soldabilidade. Os aços inoxidáveis duplex são ligas Fe-Cr-Ni-N. As composições químicas destes aços são ajustadas de tal modo que a microestrutura final da liga consista em frações volumétricas praticamente iguais de ferrita e fase austenita. Essa microestrutura balanceada é conseguida através do controle simultâneo da composição química e da temperatura de recozimento (GUNN, 2003).

Esses aços solidificam-se praticamente a 100% de ferrita e dependem da transformação parcial da ferrita para austenita, no estado sólido, garantindo assim uma microestrutura balanceada entre as duas fases. O nitrogênio é normalmente adicionado como um elemento de liga para acelerar a formação da fase austenita e estabilizá-la, e também para melhorar a resistência à corrosão por pite. (LIPPOLD E KOTECKI, 2005).

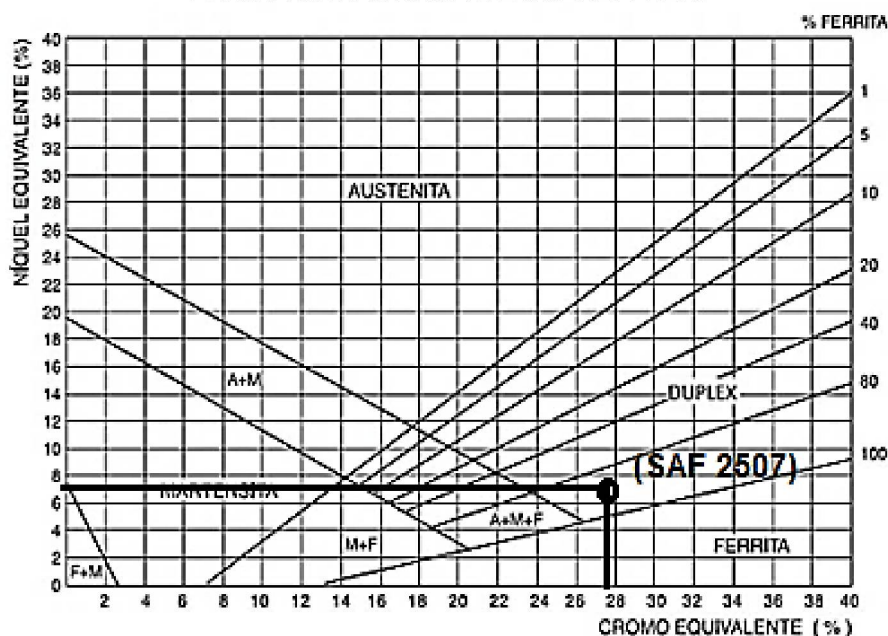
O balanceamento dos teores de elemento de liga tem por objetivo controlar os elementos estabilizadores de austenita (gamagênicos), tais como níquel e nitrogênio e de elementos estabilizadores da ferrita (alfagênicos), tais como cromo, molibdênio e silício. A relativa eficiência dos elementos em estabilizar a ferrita é comparada à eficiência do Cr e expressa em termos de Cr equivalente. Elementos que estabilizam a austenita são, de modo similar, expressos em termos de Ni equivalente. Define-se cromo equivalente (eq. 1) a partir de uma expressão que leva em conta o teor de elementos que estabilizam a fase ferrita e, de forma análoga, o níquel equivalente (eq. 2) a partir de uma expressão que leva em conta o teor de elementos que estabilizam a fase austenita.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si + 0,5 \times \%Nb \quad eq.1$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \times (\%C + \%N) + 0,5 \times \%Mn \quad eq.2$$

Observações experimentais da quantidade de ferrita presente no material são correlacionadas com a composição do aço, e um diagrama que mostra a estrutura do aço em função do Cr e Ni equivalentes foi proposto. (SOLOMON E DEVINE, 1983). Na década de 50, Schaeffler desenvolveu um diagrama (FIGURA 6) que relaciona a composição química do aço inoxidável com a microestrutura obtida, porém esse diagrama foi desenvolvido para metal de solda sendo somente aplicável para ligas fundidas e resfriadas rapidamente. O diagrama original de Schaeffler foi modificado por Delong que no caso, incorporou a influência do nitrogênio na estabilização da austenita, não prevista originalmente por Schaeffler. Contudo, esses diagramas não podem ser utilizados para prever a porcentagem de ferrita em aços inoxidáveis duplex trabalhados, pois eles foram desenvolvidos a partir da fundição e refletem a microestrutura formada após a solidificação. Os aços inoxidáveis super duplex SAF 2507 possui aproximadamente 62% de Fe, Ni_{eq} 7,4% e Cr_{eq} 29,7%.

FIGURA 6. DIAGRAMA DE SCHAEFFLER.



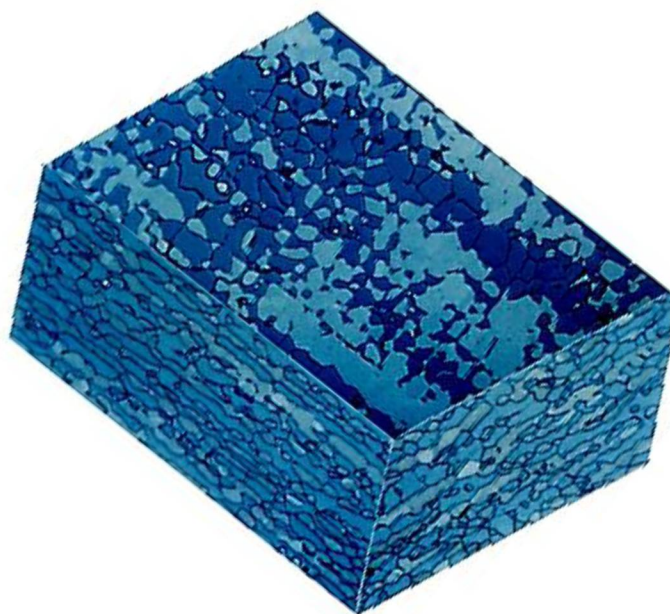
FONTE: LIPPOLD E KOTECKI (2005).

No diagrama de Schaeffler (FIGURA 6), observa-se que para a composição do super duplex SAF 2507, a porcentagem de ferrita é superior a 80%. Para uma dada composição química, a fração de austenita formada depende principalmente da taxa de resfriamento, teor de inclusões que são potenciais sítios para a nucleação da austenita (SIEURIN, 2006) e tamanho de grão. (ATAMERT E KING, 1992). Desta forma, para se obter uma transformação parcial da ferrita em austenita realiza-se um tratamento de solubilização, na qual, quanto maior o tempo de solubilização menor é a fração volumétrica da ferrita e maior é a fração da austenita (CHEN E YANG, 2002; ATAMERT E KING, 1992).

A deformação plástica do trabalho mecânico nestes aços resulta em uma estrutura com grãos alongados na direção da laminação e no desenvolvimento de textura, o que frequentemente leva a uma grande anisotropia das propriedades mecânica (GUNN, 2003). Esses aços, possuem uma elevada resistência à corrosão sob tensão que se deve ao seu alto teor de cromo e molibdênio que, além de ser um forte estabilizador da ferrita, auxilia na melhoria da resistência à corrosão. Estes aços possuem também maior ductilidade, quando comparados aos inoxidáveis ferríticos.

Na FIGURA 7 observa-se a microestrutura típica de um aço inoxidável duplex, onde a fase ferrítica é representada pela área escura e a fase austenita pela área clara (SENATORE et al., 2007).

FIGURA 7. MICROESTRUTURA EM 3D DE UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX LAMINADO.



FONTE: SCWEITRER (2007).

Os aços inoxidáveis duplex são ferromagnéticos e possuem maior condutividade térmica e menor expansão térmica que aos austeníticos. As propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex dependem também do teor de ferrita na microestrutura, o teor normal de ferrita pode variar entre 60% e 40% em volume. Teores maiores de ferrita aumentam a resistência mecânica, porém, favorecem a precipitação de fase sigma durante o resfriamento na solidificação causando fragilização e menor resistência à corrosão.

Estas propriedades são consequência direta do balanço das fases na microestrutura. Assim, se a proporção de austenita aumenta, a resistência à corrosão sob tensão e a resistência mecânica diminuem, e se a proporção de ferrita aumenta a tenacidade à fratura diminui.

A formação de fases intermetálicas, como a fase sigma, ocorre na faixa de temperaturas de 600 - 1000 °C e a decomposição da ferrita ocorre na faixa de 350 – 500 °C (fragilização a 475 °C) (ZHANG E BELL, 1985; MAGNABOSCO, 2001; FOLKHARD, 1988).

As faixas de composição típicas dos principais elementos de liga são: 18,5 a 27% de Cr; 4 a 8% de Ni; 2 a 6% de Mo; N inferior a 0,3%; C menor de 0,03% e também podem conter adição de elementos como cobre, silício e tungstênio em menores proporções.

Os aços inoxidáveis dúplex são, usualmente, divididos em três grupos, com relação à composição química:

- Aços inoxidáveis dúplex de baixa liga: devido ao menor teor de elementos de liga são materiais econômicos, não possuem molibdênio na composição química e podem substituir aços inoxidáveis austeníticos como 304L/316L.
- Aços inoxidáveis dúplex de média liga: apresentam resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos comuns 304L/316L e aços inoxidáveis superausteníticos. Nessa família enquadram-se os dúplex mais utilizados.
- Aços inoxidáveis dúplex de alta liga, comumente designados por superdúplex: apresenta elevada resistência à corrosão, possuem entre 3 e 6% de molibdênio. Na TABELA 2 são apresentadas as composições químicas dos principais aços inoxidáveis super duplex comerciais.

TABELA 2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPER DUPLEX.

NOME COMERCIAL	NORMA	Cr(%)	Ni(%)	Mo(%)	N(%)	Outros (%)
JESSOP 2507	UNS S32550	25,5	6,0	3,5	0,18	1,8%Cu
CLI UR52N+	UNS S32550	25,0	6,5	3,6	0,26	1,6%Cu
SAF 2507	UNS 32750	25,0	7,0	3,8	0,28	-
ZERON 100	UNS S32760	25,0	7,0	3,4	0,25	0,7%Cu 0,7%W

FONTE: ADAPTADO DE MARTINS (2007).

2.1.6 Tratamentos térmicos e precipitação de fases intermetálicas em aços inoxidáveis duplex.

Os aços inoxidáveis duplex, por possuir concentração de cromo dentro da faixa de 13% a 90%, estão sujeitos à fragilização quando mantidas por tempo suficiente a uma temperatura entre 400 °C e 500 °C (ASM HANDBOOK, 2006).

Esse fenômeno é chamado de fragilização a 475 °C e ocorre principalmente na estrutura ferrítica com a formação de uma fase rica em Cr (CCC) extremamente fina, mais conhecida com fase α' , no interior da ferrita por meio de decomposição espinoidal (SAHU, et al., 2003).

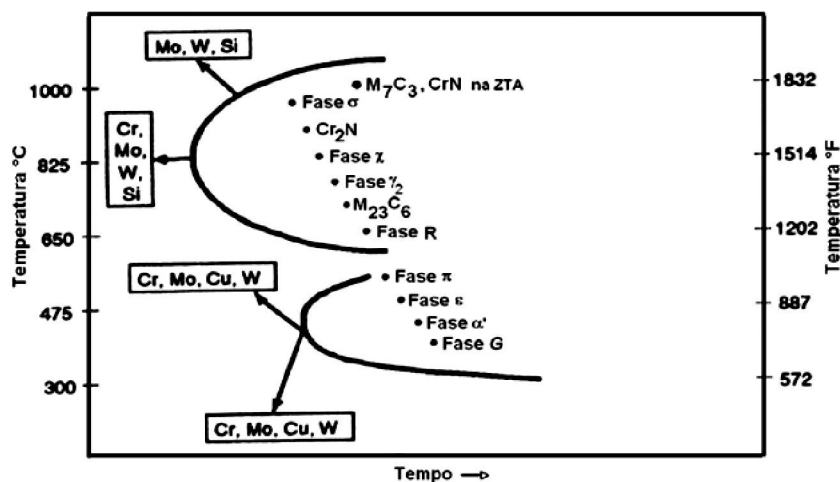
Segundo Folkhard (1988) aços com conteúdo de Cr em torno de 13% necessitam de tempos de recozimento longos para que ocorra a fragilização induzida pelo processo de segregação. Essa segregação nos contornos de grão da ferrita exerce uma influência relativamente forte nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis com alto teor de ferrita.

Durante os tratamentos termomecânicos, entre 900 °C e 1200 °C, a microestrutura do aço duplex apresenta um comportamento muito próximo do equilíbrio, produzindo uma estrutura formada por lamelas, com grãos alongados na direção de laminação e por uma matriz ferrítica com ilhas de austenita (SENATORE et al. 2007). Essa microestrutura se deve ao fato de que a energia da interface ferrita-austenita é menor que energia do contorno de grão ferrita-ferrita ou austenita-austenita (TOTTEN, 2007). Para obter quantidades iguais de ferrita e austenita, que proporciona melhores propriedades, podemos aplicar o tratamento de solubilização. É um dos processos mais importante de obtenção da microestrutura desejada do aço duplex. Durante este processo, além de dissolução de fases indesejadas, ocorre a decomposição eutetóide de ferrita delta (δ) em fase alfa (α) e a fase austenita secundária (γ) (MÉSZÁROS E SZÁBO, 2005; ESCRIBA et al, 2009; TODOROV et al., 2009).

A alta susceptibilidade de formação de intermetálicos é frequentemente atribuída a composição química da ferrita, rica em elementos formadores da fase α (Cr, Mo e Si) e pobre em estabilizadores da γ (C, N e Ni) (ESCRIBA et al., 2009). Na FIGURA 8 observa-se, em uma curva TTT, o efeito dos elementos de liga na precipitação das fases intermetálicas que podem se formar nos aços inoxidáveis duplex (SHEK, et al., 1996). A precipitação de fases intermetálicas é normalmente associada a alterações indesejáveis de propriedade, como perda de tenacidade e diminuição da resistência a corrosão.

Como a formação de fases intermetálicas depende da difusão, o tratamento de solubilização é empregado com o intuito de decompor precipitados e solubilizar os elementos na matriz. O tratamento de solubilização consiste no aquecimento do aço a temperaturas entre 1.000 – 1.200 °C, seguido de resfriamento rápido para evitar o crescimento de novas fases.

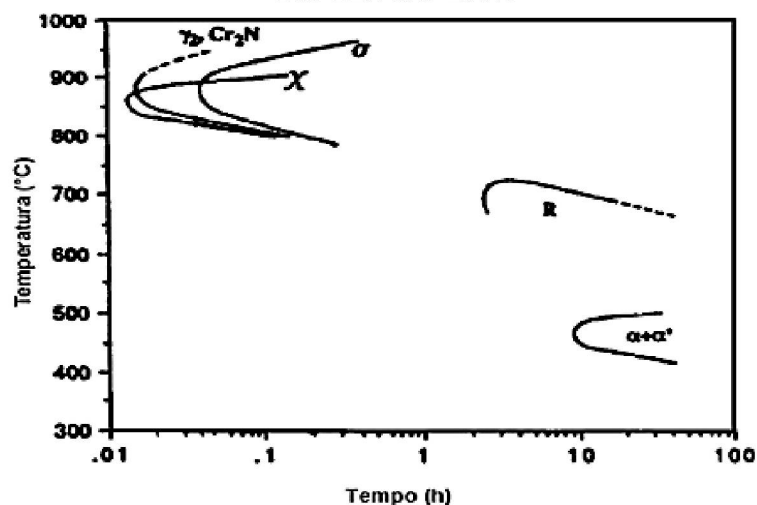
FIGURA 8. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NA PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS.



FONTE: ADAPTADO DE DAVIS (1994).

Na FIGURA 9 temos curva TTT do aço inoxidável superduplex SAF 2507 obtida experimentalmente por Giraldi (2001), a ser usado neste trabalho.

FIGURA 9. CURVA TEMPERATURA TEMPO TRANSFORMAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507.



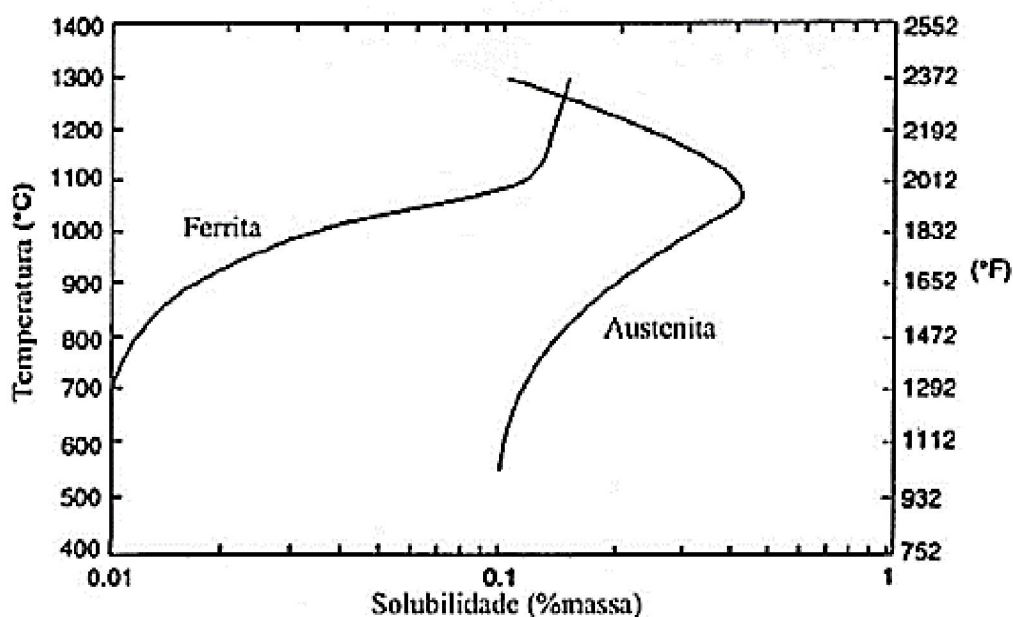
FONTE: ADAPTADO DE GIRALDI (2001).

Da FIGURA 9, verificamos que, para as temperaturas tipicamente empregadas para os tratamentos termiquímicos aqui propostos a precipitação de fases indesejadas somente ocorreria para tempos de tratamento superiores a 10 h.

2.1.7 Formação de nitretos de cromo

Na FIGURA 10 pode-se visualizar a solubilidade do nitrogênio na ferrita e na austenita, em função da temperatura. Observa-se que o limite de solubilidade na ferrita em temperaturas abaixo de 1000 °C é bem menor que o limite de solubilidade na austenita. Este diferencial na solubilidade do nitrogênio tem implicações importantes na precipitação de nitreto nessas ligas. Quando a microestrutura é balanceada, o nitrogênio se divide entre a ferrita e a austenita e permanece predominantemente em solução sólida. Se o teor de ferrita é alto, sob condições de resfriamento rápido, uma intensa precipitação de nitreto ocorre após o resfriamento, pois o limite de solubilidade da ferrita é excedido e o nitrogênio tem tempo insuficiente para se dividir na austenita. As consequências dessa precipitação intensa são: perda de ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão (LIPPOLD E KOTECKI, 2005).

FIGURA 10. SOLUBILIDADE DO NITROGÊNIO NA FERRITA E NA AUSTENITA.



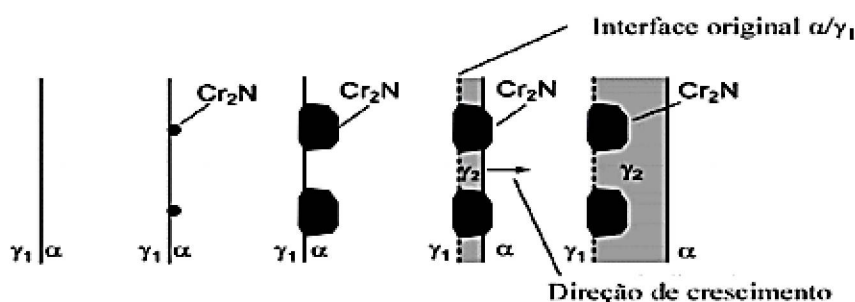
FONTE: LIPPOLD E KOTECHI (2005).

A precipitação de nitretos de cromo ocorre tipicamente na faixa de temperatura de 700 a 950 °C seja ela por resfriamento lento a partir da temperatura de solubilização ou por exposição isotérmica (GUNN, 2003).

O nitreto de cromo, assim como a fase sigma, é uma das principais fases que podem prejudicar as características dos aços inoxidáveis duplex. Os nitretos de cromo podem estar presentes na estrutura se o aço não for tratado termicamente de maneira adequada. Entretanto uma das formas de aumentar a resistência à corrosão dos aços duplex em meios ricos em cloretos é adicionando nitrogênio (GUNN, 2003).

Na FIGURA 11 é apresentada de forma esquemática a precipitação dos nitretos de cromo. A precipitação ocorre por nucleação heterogênea na interface ferrita - ferrita ou ferrita - austenita em tratamentos isotérmicos.

FIGURA 11. PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS.



FONTE: ADAPTADO DE RAMIREZ et al. (2003).

Essa nucleação é facilitada devido à baixa energia interfacial entre o nitreto e as fases α e γ . Essa precipitação reduz os teores de Cr, Mo e V (fortes ferritizantes) ao seu entorno e rejeita Ni e Cu (austenitizantes) para a α . Com isso, a composição química se modifica na vizinhança do nitreto e pode gerar condição favorável para precipitar γ_2 . Em aços duplex geralmente são encontrados Cr_2N .

2.2 TRATAMENTOS TERMOQUÍMICOS POR PLASMA

2.2.1 O plasma

O plasma é considerado o quarto estado da matéria desde 1879, quando William Crookes verificou a existência de um estado da matéria diferente dos demais conhecidos. Refere-se a um gás ionizado, contendo íons (positivos e negativos), elétrons e espécies neutras, em condição de quase-neutralidade e exibindo um comportamento coletivo. O plasma forma-se a partir do fornecimento de uma quantidade de energia ao gás, suficiente para excitar e ionizar átomos e/ou moléculas.

Essa energia pode ser fornecida na forma de calor (plasma térmico) ou através de descargas elétricas de corrente contínua, de rádio frequência ou micro-ondas (transferência de energia de um campo elétrico para os elétrons do meio) (CHAPMAN, 1980). Os plasmas podem ser divididos em dois grupos, dependendo do equilíbrio termodinâmico entre espécies. Desta forma, podemos encontrar os plasmas quentes e os plasmas frios. Chapman (1980) descreve como plasma “quente” aquele que se encontra em equilíbrio termodinâmico, com temperaturas em torno, ou acima, de 15000 K, típica de relâmpagos, estrelas e descargas de arco.

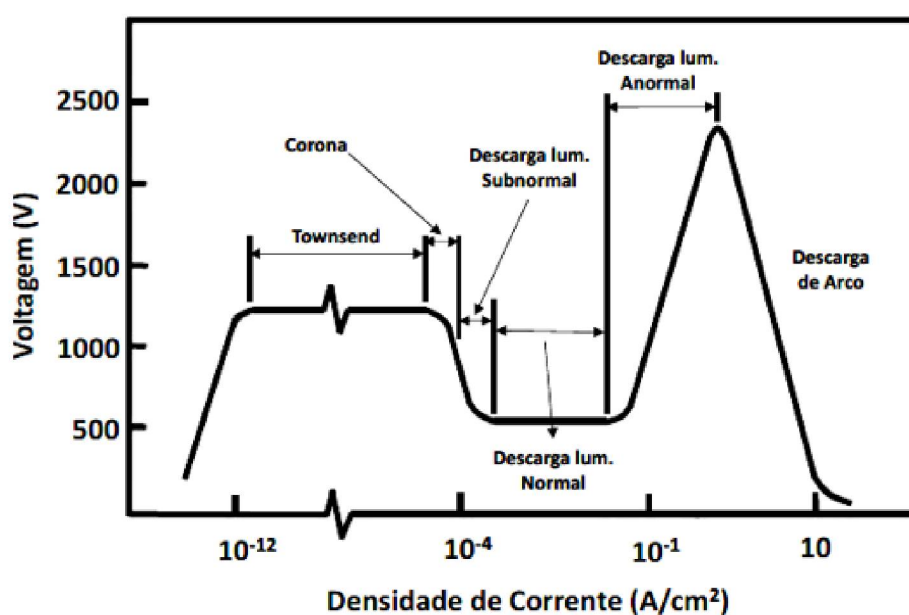
Quando não existe equilíbrio termodinâmico entre as espécies, o plasma é classificado como plasma frio. Neste caso a temperatura dos elétrons é muito maior que a temperatura dos íons, que por sua vez é maior que a temperatura das espécies neutras, resultando em uma temperatura média tipicamente entre 300 e 2000 K. Essa diferença de temperatura entre espécies se a diferença de massa entre os elétrons, íons e espécies neutras e ao fato das espécies carregadas poder ser aceleradas pelo campo elétrico. Edenhofer et al. (2001) definem o plasma frio como um gás ionizado onde o grau de ionização, definido como a relação entre o número de íons presentes no plasma dividido pelo número total de espécies no plasma, pode variar entre 10^{-4} e 10^{-6} . Os plasmas frios tipicamente empregados em tratamentos termoquímicos são gases parcialmente ionizados, tendo um grau de ionização na ordem de 10^{-5} , sendo assim, para cada par íons-elétron existem cerca de 100 mil espécies (átomos ou moléculas) neutras (CHAPMAN, 1980).

2.2.2 Descarga elétrica luminescente

A geração do plasma para aplicações em tratamentos termoquímicos ocorre geralmente por descargas elétricas. Essa descarga pode apresentar diferentes regimes característicos de funcionamento, que dependem dos parâmetros tensão e corrente. As descargas luminescentes de corrente contínua (*direct current* – d.c.) são obtidas de maneira “simples”, através da aplicação de uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos situados em meio gasoso mantido a baixa pressão (BRUNATTO, 2000).

O campo elétrico criado pela ddp acelera os elétrons que estão presentes no meio, e a movimentação destes gera colisões com partículas do gás, podendo levar à ionização e formação de novos elétrons. Esses novos elétrons podem ganhar energia do campo elétrico e também colidir com outras partículas, o que gera um montante de partículas excitadas e/ou ionizadas. No momento em que a taxa de ionização excede a taxa de recombinação, o dielétrico do gás se rompe e a descarga elétrica é formada (CHAPMAN, 1980). Na FIGURA 12 são apresentados os diferentes regimes para uma descarga elétrica, gerada através da aplicação de uma ddp entre dois eletrodos.

FIGURA 12. RELAÇÃO DENSIDADE DE CORRENTE-VOLTAGEM PARA VÁRIOS REGIMES DE DESCARGA D.C.



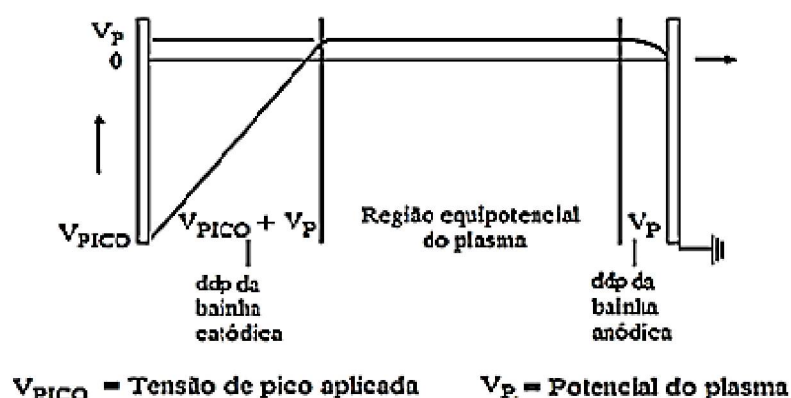
FONTE: ADAPTADO DE REECE ROTH (2000).

O regime anormal ganha destaque, pois é o regime mais importante para aplicação de tratamentos por plasmas. Nesta descarga há geração de espécies de maior energia e o catodo é completamente envolvido pela descarga, proporcionando um tratamento “homogêneo” em toda a peça. Neste regime pode-se aplicar altas tensões entre os eletrodos, causando uma grande ionização do gás e, conseqüentemente, obter altas densidades de corrente. O alto nível de energia das espécies é responsável por uma maior produção de espécies ativas, necessárias para o tratamento.

No regime anormal, desde que cátodo e ânodo estejam suficientemente próximos, são formadas três regiões distintas entre os eletrodos: uma região luminescente central (região equipotencial), e duas regiões escuras próximas ao cátodo e ânodo (bainha catódica e anódica, respectivamente).

A região luminescente apresenta um potencial constante e ligeiramente positivo. As regiões das bainhas apresentam campo elétrico com intensidade regida pela diferença entre o potencial do plasma e aquele aplicado ao cátodo (para o caso da bainha catódica), e pela diferença de potencial entre o potencial do plasma e do ânodo (para o caso da bainha anódica), a FIGURA 13 apresenta esquematicamente esta distribuição de potencial.

FIGURA 13. DISTRIBUIÇÃO DE POTENCIAL NA DESCARGA LUMINESCENTE.

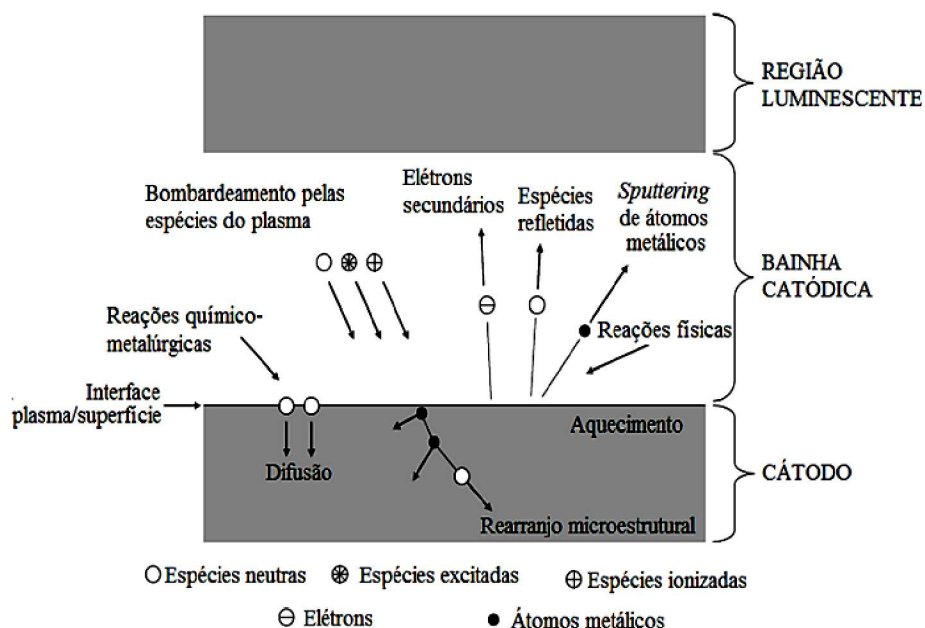


FONTE: ADAPTADO DE CHAPMAN (1980).

Na região luminescente ocorre a formação de íons que são acelerados na bainha catódica de modo a bombardear a superfície do cátodo, ocasionando uma série de fenômenos que contribuem para os tratamentos e para a própria manutenção do plasma.

A FIGURA 14 apresenta as alterações que o bombardeamento de partículas energéticas (neutras e íons) pode causar na superfície de um substrato em tratamento por plasma (CHAPMAN, 1980). Segundo Chapman (1980), uma partícula ao atingir um substrato pode: sofrer reflexão, sendo neutralizada para o caso de um íon; causar a emissão de elétrons secundários; ser implantada na rede cristalina do substrato; causar a pulverização (*sputtering*) de átomos da superfície em tratamento; causar rearranjos de ordem microestrutural no interior do material, aumentando a densidade de defeitos cristalinos; proporcionar reações químicas com o substrato considerando a existência de espécies reativas como, por exemplo, C e N, etc.

FIGURA 14. INTERAÇÃO DAS ESPÉCIES DO PLASMA COM A SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO EM TRATAMENTO.



FONTE: ADAPTADO DE CHAPMAN (1980).

Os métodos mais comuns utilizados em tratamentos termoquímicos são aqueles que empregam atmosferas contendo elementos não metálicos, como: nitrogênio, carbono, boro e oxigênio, resultando nos tratamentos de nitretação, cementação, boretação e oxidação, respectivamente. De modo geral, pode-se dizer que as reações/interações apresentadas na FIGURA 14 descrevem um meio físico-químico ativo, que interage com a superfície do componente metálico, sendo responsável pela formação de camadas tratadas no processamento de superfícies por plasma.

2.2.3 Nitretação por plasma a baixa temperatura

O tratamento de nitretação por plasma a baixa temperatura tem como objetivo difundir nitrogênio na superfície do substrato em tratamento. Os íons e espécies rápidas que se formam nos processos colisionais durante a descarga elétrica são acelerados em direção a peça e o bombardeamento das espécies do plasma (espécies neutras e íons) provoca o aquecimento da peça e limpeza da superfície, além de fornecer o nitrogênio ativo que se difunde na superfície do aço provocando endurecimento superficial.

Tendo em vista o contexto desta pesquisa, faz-se necessário uma descrição dos resultados obtidos com a nitretação dos aços inoxidáveis duplex e sobre como sua microestrutura combinada (austenita e ferrita) se comporta diante do processo de difusão do nitrogênio na superfície. Contudo, por esses aços se caracterizarem justamente por essa combinação microestrutural, para um bom entendimento do comportamento destes é interessante, primeiramente, apresentar alguns aspectos gerais de nitretação dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) - ferro- γ - no estado solubilizado, não sendo endurecíveis por tratamento térmico. Entretanto, “recentemente”, foi encontrado um método para modificar as propriedades da superfície através do desenvolvimento da austenita expandida, sem a perda de resistência à corrosão (LO et al, 2000; MENTHE E RIE, 1999). Esta fase é o resultado de átomos de nitrogênio que entram em uma estrutura cristalina CFC além do limite de solubilidade. Visto que o tratamento se dá em para-equilíbrio (SUN et al., 2005), um número alto de átomos de N ocupa os sítios intersticiais da rede, presumivelmente os octaédricos. A consequência é a deformação da estrutura cristalina, com aumento do parâmetro de rede, gerando elevadas tensões residuais compressivas e alta densidade de falhas de empilhamento. Com isso obtém-se melhorias nas propriedades mecânicas destes materiais aumentando também sua resistência a corrosão.

Por outro lado, o endurecimento dos aços inoxidáveis austeníticos por nitretação pode levar a precipitação intensiva de nitretos de cromo (CrN e Cr_2N) durante a nitretação se a temperatura de tratamento for elevada demais, diminuindo sua resistência à corrosão (PINEDO E TSCHIPTSCHIN, 2013; LARISCH, 1999; CZERWIEC et al., 2000, LIANG, 2000).

No entanto, quando a nitretação a baixa temperatura é utilizada, tipicamente $\leq 400^\circ\text{C}$, o mecanismo de endurecimento muda de precipitação de nitretos para a distorção da estrutura cristalina da fase austenítica CFC, levando à formação de austenita expandida, com dureza próxima a 1400 HV e sem perda de resistência à corrosão (FEWELL et al., 2000; BORGIOLI, 2006, MINGOLO et al., 2006).

Segundo Borgioli et al. (2006) e Fossati et al. (2006), as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão de amostras do aço inoxidável austenítico AISI 316L são melhoradas após serem nitretadas à baixa temperatura, desde que parâmetros como tempo, temperatura e pressão sejam controlados.

Em relação aos aços inoxidáveis ferríticos, a nitretação por plasma destes tem sido pouco estudada. Foi relatado por Oliveira et al. (2004) e Tuckart et al. (2007) que a nitretação por plasma dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 439 e AISI 405 a 500°C produziu camadas espessas uniformes consistindo de fases ferrita expandida (α'_N) e nitretos de ferro ϵ -Fe₃N. Outro estudo sobre nitretação por plasma de AISI 409L, de Gontijo et al. (2010), em temperaturas inferiores a 450°C indicaram que, juntamente com nitretos de ferro, também se forma a fase α'_N , que é considerada uma solução sólida supersaturada de nitrogênio na ferrita. Esta fase foi responsável por melhorar a resistência à corrosão do aço inoxidável ferrítico. Em um trabalho mais recente sobre nitretação de um aço inoxidável ferrítico, Pinedo et al. (2017), encontrou resultados semelhantes aos que foram detalhados anteriormente. Além dos picos de ferrita expandida são detectados picos referentes aos nitretos de ferro ϵ -Fe₃N. Apesar da baixa temperatura de nitretação não foi possível evitar a precipitação de nitretos.

Contudo, os nitretos formado neste caso correspondem apenas a nitretos de ferro e nenhum pico dos nitretos de cromo, CrN e/ou Cr₂N, foi encontrado. Quando a nitretação é realizada a uma temperatura tão baixa quanto 400°C a cinética é drasticamente reduzida e a precipitação dos nitretos de cromo é inibida. A não precipitação de nitretos de cromo é importante para preservar a resistência à corrosão do aço após a nitretação. Pinedo et al. (2017) concluíram em seu trabalho que a expansão do reticulado cristalino da ferrita é responsável pela formação de um efeito de relevo na estrutura de grãos policristalinos que permite sua visualização à luz do microscópio óptico sem a necessidade de ataque com reagentes metalográficos.

À máxima dureza obtida, de aproximadamente 1300 HV é cinco vezes o valor da dureza do aço no estado solubilizado. O endurecimento é causado pela geração de tensões residuais de compressão na formação de “ferrita expandida pelo nitrogênio” (α'_N) e pela precipitação de nitretos de ferro (PINEDO E TSCIPTSCHIN, 2013). Como regra geral, a nitretação traz como benefício a melhoria da resistência ao desgaste e à corrosão da superfície tratada.

Os aços inoxidáveis duplex possuem dureza e resistência ao desgaste relativamente baixas e essas propriedades necessitam ser melhoradas para garantir sua utilização em condições severas de trabalho.

Semelhante aos inoxidáveis austeníticos e ferríticos, estudos sobre nitretação em condições de baixa temperatura também relataram melhorias na resistência ao desgaste e à corrosão destes aços e essa característica é atribuída à formação das fases expandidas (PINEDO E TSCHIPTSCHIN, 2013). Blawert et al. 2000 estudaram a nitretação por plasma a baixa temperatura de um aço inoxidável duplex e concluíram que a incorporação de nitrogênio na superfície do aço austenítico-ferrítico leva à transformação de qualquer grão de ferrita preexistente em austenita expandida.

Foi relatado por Blawert et al. (2000) e Bielawski et al. (2006) uma dificuldade para estimar o caráter exato da formação de uma camada de "austenita expandida" obtida nas regiões de ferrita da matriz. Mais recentemente Bielawski et al. (2010) discutiram a formação de martensita expandida nos grãos de ferrita da matriz enquanto Dong (2010) relatou a formação de uma camada de γ_N a partir de grãos de ferrita. Christiansen e Somers (2009) relataram que um aço inoxidável superduplex SAF 2507 apresentou a formação de uma espessa camada de austenita expandida após nitretação gasosa, tanto nos grãos de ferrita como de austenita da matriz. Porém, esses mesmos autores observaram que o AISI 329 nitretado à 450°C produziu uma espessa camada nitretada com marcantes diferenças entre austenita e ferrita. Entretanto a temperatura de nitretação foi muito alta levando à precipitação de nitretos muito finos na ferrita, enquanto nenhum precipitado pôde ser visto na fase expandida de austenita. Esse comportamento foi atribuído ao maior teor de cromo na fase ferrita (CHRISTIANSEN E SOMERS, 2006).

No trabalho de Alphonsa et al. (2015), a melhor temperatura de tratamento de nitretação no aço duplex 2205, que exibiu melhores resultados de dureza da superfície sem comprometer a resistência à corrosão, foi de 400°C. Com o aumento adicional da temperatura de tratamento, ocorreu perda da passividade e baixa resistência à corrosão por pite. A resistência à corrosão por pite de substratos nitretados e nitrocementados tratados por plasma a 400°C foi creditada principalmente à presença de nitrogênio e carbono como solução sólida na fase de austenita expandida (ferrita e austenita transformada na fase de austenita expandida), enquanto a perda de passividade para amostras tratadas acima de 400°C é creditada à redução do teor de cromo em solução sólida causada pela precipitação de CrN (ALPHONSA et al. 2015).

Para a nitretação abaixo de 400°C de um aço duplex, o mecanismo de endurecimento ocorre devido a distorção de rede da fase austenita, permitindo a formação de austenita expandida com uma dureza em torno de 1400 HV e apreciável resistência à corrosão (BLAWERT et al. 2001).

Um trabalho mais recente sobre a nitretação do super duplex SAF 2507 por implantação iônica, Oliveira et al. (2018) relatou que os resultados dos tratamentos realizados na faixa entre 292 e 401°C durante 3 h foram consistentes para a modificação da superfície formando uma camada nitretada de austenita expandida. Porém, verificou-se também formação de Nitretos de ferro ϵ -Fe₂₋₃N e γ' -Fe₄N preferencialmente em grãos α_N , enquanto que a fase expandida γ_N formou-se principalmente em grãos γ . O grão γ -modificado apresentou expansão da rede devido à difusão de N. Já os grãos α -modificados eram mais duros e apresentavam camadas menos espessas em relação aos grãos austeníticos.

2.3 MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DOS MATERIAIS

Na engenharia os materiais metálicos estão sujeitos a degradação que ocorre através de mecanismos diversos. Essa deterioração é caracterizada principalmente pela perda de material na superfície, devido o contato ou movimento relativo entre um sólido e outro sólido, líquido ou gás (BATCHELOR E STACHOWIAK, 2006). Os mecanismos de degradação dos materiais podem ser classificados em: deterioração por corrosão e desgastes mecânicos. Um dos intuitos de realizar os tratamentos termoquímicos de nitretação por plasma no material a ser estudado nessa pesquisa é aumentar a resistência da superfície ao desgaste. Então para desenvolver uma solução que reduza o nível de deterioração da superfície é necessário primeiramente conhecer os mecanismos que provocam tal problema.

2.3.1 Deterioração por desgaste

Desgaste é definido como um dano causado a uma superfície de um corpo sólido em decorrência de sua interação com outro corpo (contra-corpo) sólido, líquido ou gasoso, que envolve a perda de material de forma progressiva devido a carga e deslocamento entre os corpos. A forma como o material se comporta sob esta solicitação depende do tipo de contato, nível de tensão, da temperatura e da natureza do ambiente (GAHR, 1987).

O dano causado pelo desgaste pode levar ao mau funcionamento dos componentes, então, para mantê-lo com um funcionamento adequado, faz-se uso de materiais mais resistentes ou de tratamentos de superfície visando o melhoramento do comportamento ao desgaste. Nos corpos que estão em contato temos interações que levam a diferentes mecanismos de desgaste e, segundo Bayer (1994), essas interações envolvem fenômenos físicos e químicos.

O processo de desgaste é classificado de várias formas, como: a partir da aparência da trilha de desgaste (ex.: riscamento, com pite ou polimento); pelos mecanismos físicos de remoção de material (ex.: adesão, abrasão, oxidação ou laminação); ou pelas condições que envolvem a situação de desgaste (ex.: desgaste lubrificado, a seco, do tipo metal-metal, por deslizamento, por rolamento, ou em altas temperaturas).

Gahr (1987) classifica os processos de desgaste através dos fenômenos que o provocam, como: movimento relativo entre o material em questão e contra-corpo (ex.: por escorregamento ou por rolamento); tipo de mecanismo que ocasiona a perda de material (ex.: adesão, abrasão, fadiga superficial e reação triboquímica); do estado físico do contra-corpo (ex.: erosão por partícula sólida; ou erosão devido ao impacto de líquidos).

Já a norma DIN 50320, classifica os mecanismos de desgaste em quatro principais que são: adesão, reação triboquímica, fadiga de superfície e abrasão, que são descritos a seguir.

- **Desgaste por adesão:** O desgaste adesivo ocorre quando dois corpos sólidos estão em contato deslizante, lubrificados ou não. A adesão (ou ligação) ocorre nos contatos de aspereza na interface, e esses contatos são rompidos por deslizamento, o que pode resultar na separação de um fragmento de uma superfície e na fixação à outra superfície. À medida que o deslizamento continua, os fragmentos transferidos podem sair da superfície na qual estão e ser transferidos de volta para a superfície original, ou então formar partículas soltas de desgaste. Alguns são fraturados por um processo de fadiga durante ações repetidas de carga e descarga, resultando na formação de partículas soltas (BHUSHAN E GUPTA, 1991).

- **Desgaste por reação triboquímica:** O desgaste químico ou corrosivo ocorre quando o deslizamento ocorre em um ambiente corrosivo. O desgaste químico no ar é geralmente chamado de desgaste oxidativo.

Na ausência de deslizamento, os produtos químicos da corrosão (por exemplo, óxidos) formariam um filme tipicamente com menos de um micrômetro de espessura nas superfícies, o que tenderia a retardar ou até mesmo impedir a corrosão, mas a ação do movimento relativo desgasta este filme possibilitando que o ataque químico possa continuar. Assim, o desgaste químico requer reação química (corrosão) e fricção (BUSHAN E GUPT, 1991).

• **Desgaste por fadiga de superfície:** Fadigas de superfície pode ser observada durante o rolamento repetido (atrito insignificante) e deslizamento. Os repetidos ciclos de carga e descarga aos quais os materiais são expostos podem induzir a formação de trincas subsuperficiais ou superficiais que, eventualmente, após um número crítico de ciclos, resultarão no rompimento da superfície com a formação de fragmentos, deixando cavidades na superfície, também conhecido como pitting. Antes deste ponto crítico (que pode ser centenas, milhares ou até milhões de ciclos), ocorre um desgaste insignificante, que está em marcado contraste com o desgaste causado por adesão ou por abrasão, onde o desgaste causa uma deterioração gradual desde o início de operação. Portanto, a quantidade de material removida pelo desgaste por fadiga não é um parâmetro útil. Muito mais relevante é a vida útil em termos do número de revoluções ou tempo antes que ocorra falha por fadiga (BUSHAN E GUPT, 1991).

• **Desgaste por abrasão:** O desgaste abrasivo ocorre quando asperezas de uma superfície dura ou partículas duras deslizam sobre uma superfície mais macia e danificam a interface por deformação plástica ou fratura causando uma zona desgastada com rachaduras significativas. Para o caso de materiais dúcteis com elevada resistência à fratura (por exemplo, metais e ligas), aspereza dura ou partículas duras resultam no fluxo plástico do material mais macio. No caso de materiais frágeis, com baixa tenacidade à fratura, o desgaste ocorre por fratura frágil.

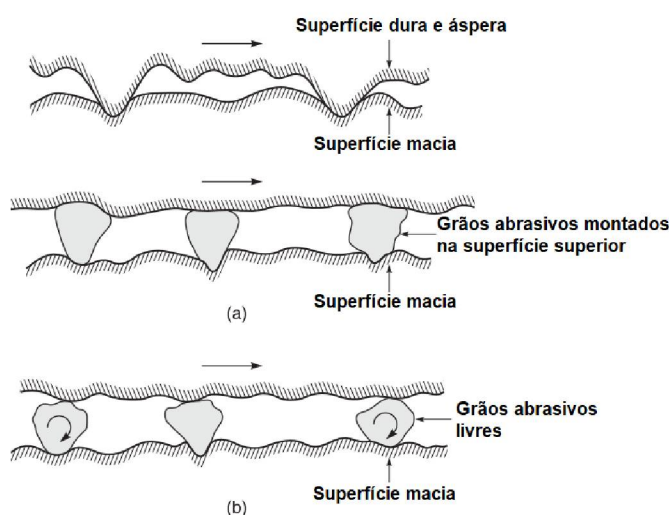
2.3.2 Desgaste Abrasivo

Segundo Hutchings (1992), tradicionalmente, o contato entre as partículas abrasivas e a superfície que sofre desgaste tem sido classificado em dois modos: desgaste abrasivo a dois corpos e desgaste abrasivo a três corpos.

O desgaste abrasivo a dois corpos ocorre devido à interação entre duas superfícies em movimento gerando a perda de material da superfície. É bem característico desse modo as ranhuras formadas no processo, o termo em inglês é *grooving abrasion*, ou desgaste por riscamento. No modo de desgaste a três corpos, em inglês é chamado de *rolling abrasive wear*, as partículas abrasivas podem girar livremente enquanto deslizam pela superfície, uma vez que elas não estão rigidamente unidas às superfícies. (FIGURA 15) (TREZONA et al., 1999).

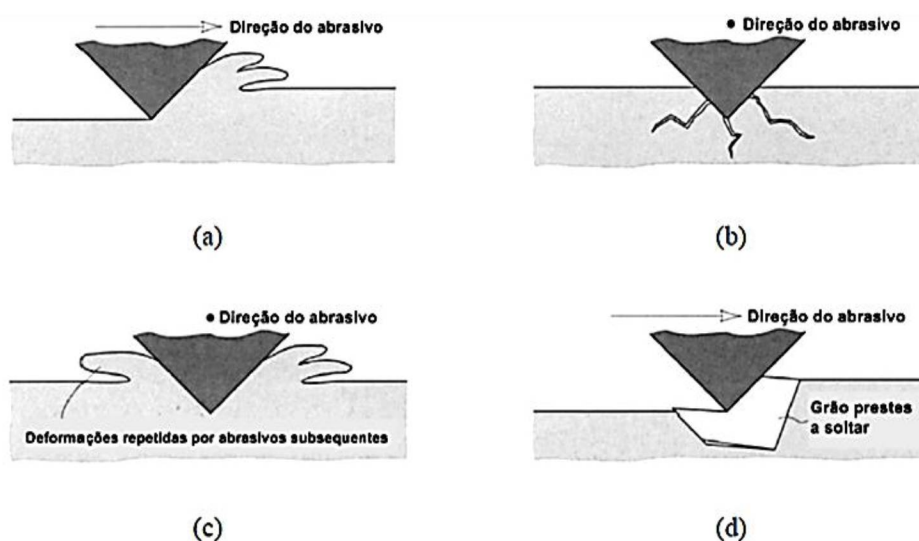
Quando uma superfície está sujeita ao desgaste, a região desgastada sofre deformação plásticas e encruamento (MOORE E DOUTHWAITE, 1976). Essas deformações resultam em um aumento da dureza da superfície desgastada, o que gera a diminuição do desgaste abrasivo. A remoção de material de uma superfície através de deformação plástica durante a abrasão pode ocorrer por vários modos de deformação que incluem: micro-corte, micro-tricamento ou lascamento, sulcamento e arrancamento de grãos por deformação repetitiva. Esses mecanismos são apresentados esquematicamente na FIGURA 16.

FIGURA 15. ESQUEMAS DE (a) UMA SUPERFÍCIE ÁSPERA, DURA OU UMA SUPERFÍCIE MONTADA COM GRÃOS ABRASIVOS DESLIZANDO SOBRE UMA SUPERFÍCIE MAIS MACIA, E (b) GRÃOS ABRASIVOS LIVRES ENTRE AS SUPERFÍCIES COM PELO MENOS UMA DAS SUPERFÍCIES MAIS MACIAS DO QUE AS GRÃOS.



FONTE: ADPATADO DE BUSHAN (1991).

FIGURA 16. MECANISMOS DE DESGASTE ABRASIVO: (a) MICRO-CORTE; (b) MICRO-TRINCAMENTO OU LASCAMENTO; (c) SULCAMENTO; e (d) ARRANCAMENTO DE GRÃOS POR DEFORMAÇÃO REPETITIVA.



FONTE: ADAPTADO DE STACHOWIAK E BATCHELOR (2005).

O mecanismo de desgaste de **micro-corte** é ilustrado na FIGURA 16 (a) e representa o modelo de desgaste em que um material abrasivo corta uma superfície macia. Esse material cortado é removido da superfície e torna-se detrito, que pode agravar o quadro de desgaste posteriormente.

A utilização de lubrificante é um importante fator na severidade desse tipo de desgaste, pois sua presença diminui as taxas de desgaste da superfície. A geometria das partículas abrasivas também tem grande influência nesse mecanismo. Quando se tem partículas que contem muitas faces cortantes, a taxa de remoção de material é muito maior do que quando se utilizam abrasivos piramidais ou esféricos (DEAN E DOYLE, 1975).

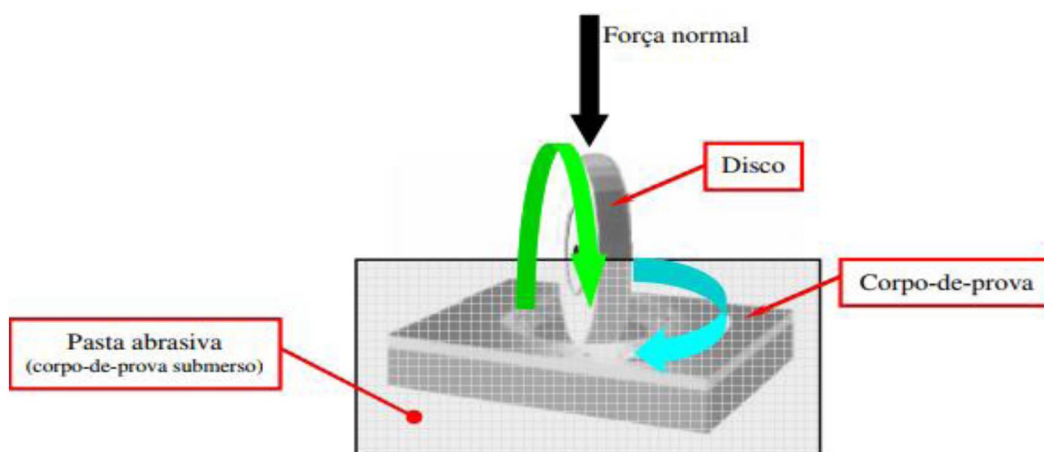
O **micro-trincamento ou lascamento** FIGURA 16 (b) é um processo de fragmentação da superfície frágil, devido à formação e crescimento de trincas devido à ação da partícula abrasiva, ocorre quando trincas sub-superficiais laterais e verticais se interceptam (NOBLE, 1984).

O **sulcamento** FIGURA 16 (c) promove deformação plástica localizada e encruamento, e as deformações repetidas em uma superfície podem resultar na fadiga do material. Essas situações ocorrem com o deslocamento lateral de material devido ao movimento das partículas abrasivas nas superfícies. O sulcamento resulta da ação de partículas abrasivas deformando plasticamente a superfície do material, formando sulcos em seu trajeto (NOBLE, 1984).

Já o último mecanismo de desgaste abrasivo, o **arrancamento de grãos por deformação repetitiva** FIGURA 16 (d), é relativamente raro e é encontrado em materiais cerâmicos. Esse desgaste pode ser extremamente rápido quando as ligações intergranulares são fracas e os grãos são grandes (STACHOWIAK E BATCHELOR, 2001).

O ensaio de desgaste abrasivo, aplicado em filmes finos, teve um progresso quando Kassman et al (1991) desenvolveram uma configuração de equipamento denominada “*dimple gride*” (FIGURA 17) e determinaram, pela primeira vez, parâmetros de desgaste de um revestimento e do substrato (COZZA, 2011). O corpo-de-prova, ao qual a força normal é aplicada, permanece submerso em uma pasta abrasiva durante o ensaio (KASSMAN et. al., 1991).

FIGURA 17. PRINCÍPIO DE ENSAIO “DIMPLE GRINDER”.



FONTE: COZZA (2011).

Nas pesquisas atuais, há autores que utilizam o “dimple grider” configurado por Kassman et al (1991) mas, em 1996, K.L. Rutherford e I.M Hutchings introduziram o “ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa” e, embora o mesmo tenha sido projetado para o setor produtivo, em que foi inicialmente adotado apenas para medir a espessura de revestimentos, atualmente é aplicado em pesquisas envolvendo desgaste de materiais metálicos e não-metálicos.

O princípio do ensaio consiste no desgaste gerado em um corpo-de-prova por uma esfera (em movimento de rotação) e por partículas abrasivas, inseridas entre estes dois elementos. Através deste ensaio se faz análises das marcas de desgaste formadas, onde é possível prever, ou ao menos estimar o comportamento ao desgaste abrasivo de um material em condições reais de trabalho (COZZA, 2011).

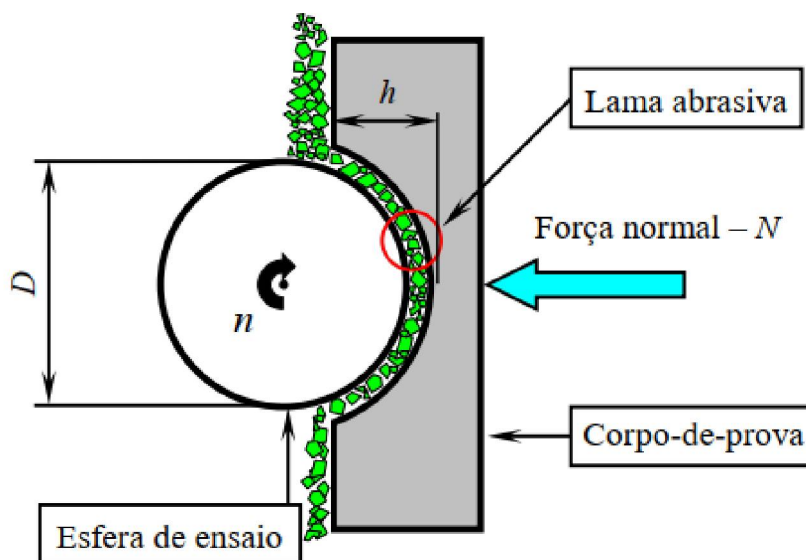
2.3.3 O Ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa

O teste de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa é uma técnica utilizada para produzir desgaste abrasivo em escala micrométrica. Este teste vem sendo utilizado para avaliar a resistência ao desgaste, assim como estudar os micromecanismos operantes, tanto em materiais duros quanto em materiais macios (RUTHERFORD E HUTCHINGS, 1997).

Neste tipo de experimento um importante fenômeno tribológico que deve ser observado e considerado está relacionado à obtenção do regime permanente de desgaste, caracterizado pela estabilização do coeficiente de desgaste em função do tempo de teste.

Da literatura sabe-se que a resistência ao desgaste não é uma propriedade intrínseca do material, mas uma resposta específica do material em um determinado tribossistema (SHIPWAY E HODGE, 2000). Neste ensaio, o desgaste é produzido a partir da rotação de uma esfera de diâmetro (D) sobre uma amostra fixa, tendo como meio entre elas uma lama contendo partículas abrasivas. A FIGURA 18 ilustra, de forma esquemática, o princípio do “ensaio de desgaste micro-abrasivo por esfera rotativa”.

FIGURA 18. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PRINCÍPIO DO ENSAIO DE DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR ESFERA ROTATIVA; " D " É O DIÂMETRO DA ESFERA DE ENSAIO, " F_N " É A FORÇA NORMAL E " h " É A PROFUNDIDADE DA CRATERA DE DESGASTE.



FONTE: COZZA (2015).

A geometria da calota de desgaste formada sobre a amostra deverá ser a reprodução da geometria do contra-corpo esférico.

Para todos os pesquisadores na área de tribologia, o desgaste abrasivo de um material com coeficiente de desgaste (K) pode ser calculado usando-se a equação de Archard equação 3. Trata-se de uma equação que representa o fenômeno abrasivo geral, que se apresenta na forma. (COZZA, 2015; BATISTA, 2001).

$$V = K \frac{F_N}{H} \quad \text{eq. 3}$$

Onde V é a quantidade de material “removido” em mm³ /unidade de deslizamento; F_N é a força normal em newton (N) aplicada à superfície de menor dureza; H é a dureza Vickers da superfície mais macia; K é o coeficiente de desgaste (adimensional).

A utilidade do coeficiente de desgaste como medida da resposta do material ao desgaste abrasivo é, dessa forma, limitada a situações nas quais o volume de desgaste é diretamente proporcional à carga e à distância de deslizamento (COZZA 2015; BATISTA, 2001). É importante destacar que, em aplicações de engenharia, a razão $\frac{K}{H}$ é muito utilizada. O símbolo K é chamado de coeficiente de desgaste específico, e indica o volume do material removido pela distância de deslizamento (mm³) e a carga no contato, a normal (N).

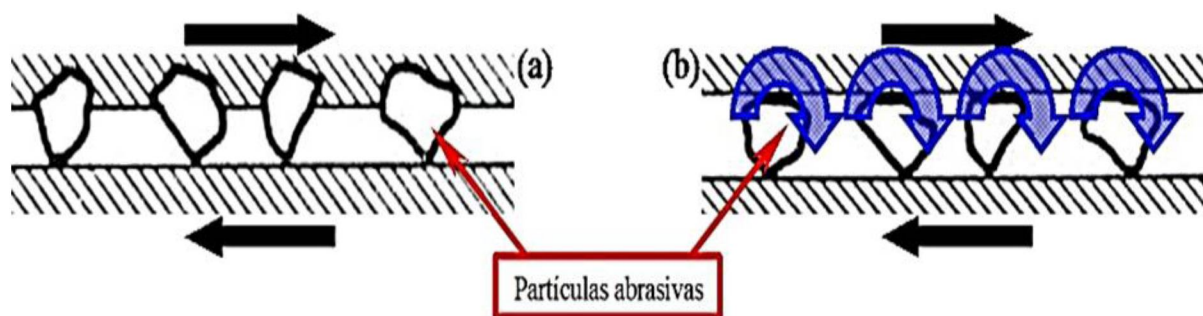
Em uma marca de desgaste de geometria esférica feita sobre uma amostra inicialmente plana e não revestida, o volume de desgaste (V) pode ser calculado a partir das dimensões da cratera, (dados pelo diâmetro de sua circunferência superficial “d”, ou profundidade “h”, de acordo com as equações 4 e 5:

$$V \approx \frac{\pi \times d^4}{64 \times R} \quad \text{para } d \ll R \text{ eq. 4}$$

$$V = \pi \times h^2 \times R \quad \text{para } h \ll R \text{ eq. 5}$$

Tradicionalmente, o desgaste micro-abrasivo é classificado em dois modos: desgaste micro-abrasivo por riscamento e desgaste micro-abrasivo por rolamento (FIGURA 19) (HUTCHINGS, 1992).

FIGURA 19. PRINCÍPIO DO (a) DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR RISCAMENTO E DO (b) DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR ROLAMENTO.

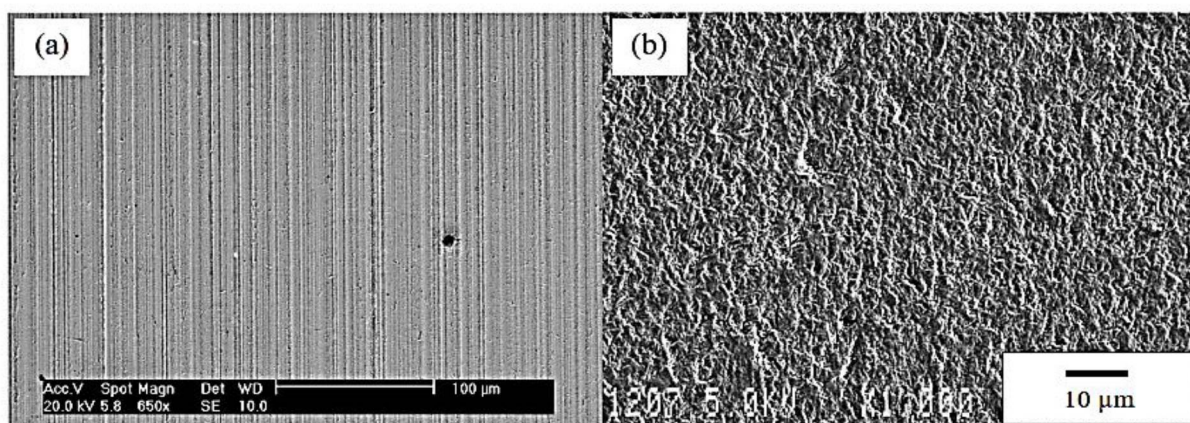


FONTE: COZZA (2015).

No desgaste abrasivo por riscamento a partícula abrasiva adere ao contra-corpo e desliza sobre a superfície desgastada como uma aspereza dura, provocando riscos paralelos e na mesma direção do movimento relativo entre as superfícies. (FIGURA 19 (a) e 20 (a)).

No desgaste micro-abrasivo por rolamento, a partícula abrasiva rola sobre a superfície provocando um alto nível de deformação plástica, identificado pelo mecanismo de indentação múltipla. Neste último tipo, a superfície apresenta pouca ou nenhuma evidência de direção (FIGURA 19 (b) e 20 (b)) (TREZONA et. al., 1999).

FIGURA 20. MARCAS DE (a) DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR RISCAMENTO (COZZA et al., 2009) E (b) DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR ROLAMENTO (TREZONA et. al, 1999), GERADAS EM ENSAIOS DE DESGASTE MICRO-ABRASIVO POR ESFERA ROTATIVA.



FONTE: COZZA (2009); TREZONA (1999).

Os mecanismos de “riscamento” e “rolamento” provocam marcas de desgaste com diferentes topografias na superfície do corpo-de-prova, como exhibe a FIGURA 20.

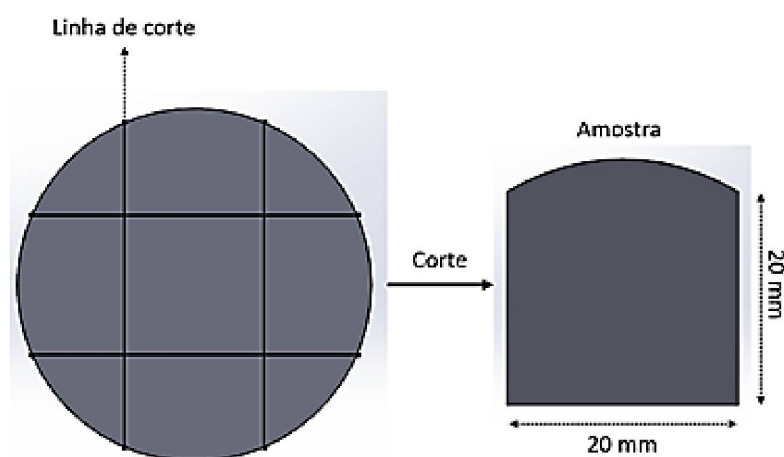
3. MATERIAIS, MÉTODOS E APARATO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os equipamentos, materiais e métodos experimentais utilizados na execução deste trabalho.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E CONFEÇÃO DAS AMOSTRAS

O material utilizado para a confecção das amostras é o aço inoxidável super duplex SAF 2507 (UNS S32750). Este material foi adquirido na forma de discos cortados de barras laminadas apresentando 50,8 mm de diâmetro e 20 mm de espessura. A partir do corte destes discos foram confeccionadas amostras com dimensões de 20x20x3 mm empregando-se o processo de eletroerosão a fio (FIGURA 21).

FIGURA 21. INDICAÇÃO DAS LINHAS DE CORTE E DA GEOMETRIA DAS AMOSTRAS UTILIZADAS NO TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA DO SAF 2507.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Na TABELA 3 é apresentada a composição química do aço SAF 2507 (UNS S32750) segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Da mesma forma, é apresentada a composição química obtida através de ensaio de fluorescência de raios x (FRX) realizado em amostra do lote empregado nos experimentos que compõe a dissertação. Os principais elementos de liga do aço SAF 2507 são o Cr, C, Ni e Mo, sendo que os valores obtidos através do ensaio de FRX demonstram que o teor destes elementos se encontra dentro dos limites estabelecidos pela norma citada.

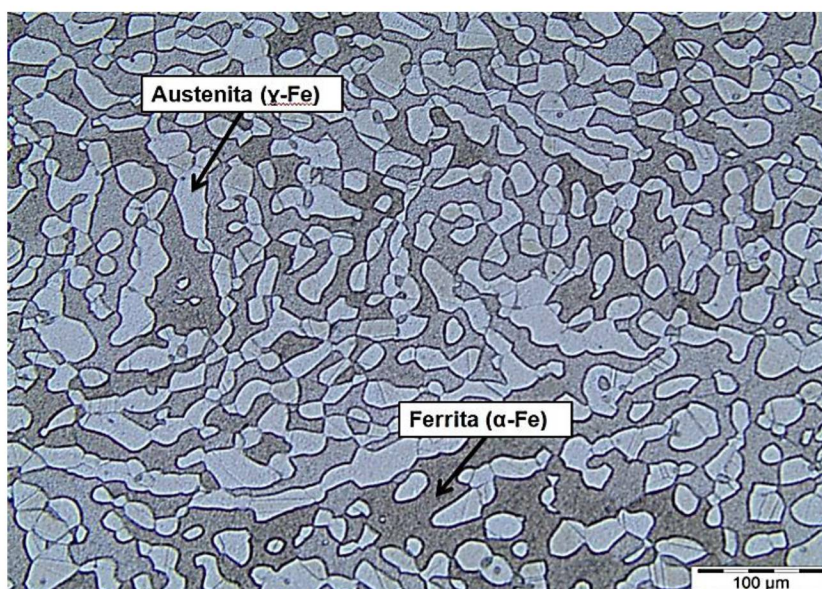
TABELA 3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507 (UNS 32750).

NOME COMERCIAL	NORMA	Cr(%)	C(%)	Ni(%)	Mo(%)	P(%)	Mn(%)
SAF 2507 (NOMINAL)	UNS S32750	24,60	0,030	6,00	3,00	0,020	0,70
		-	-	-	-	-	-
		26,00	0,093	8,00	5,00	0,035	1,20
SAF 2507 (ANALISADO)	UNS S32750	25,66	-	6,878	4,10	-	-

FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Na FIGURA 22 é apresentada a microestrutura do material no seu estado sensibilizado (conforme fornecido pelo fabricante). Observa-se uma matriz de ferrita (α -Fe) em tonalidade mais escura, e grãos austeníticos (γ -Fe) em tonalidade mais clara, o que está de acordo com a literatura (MARQUES et al., 2018).

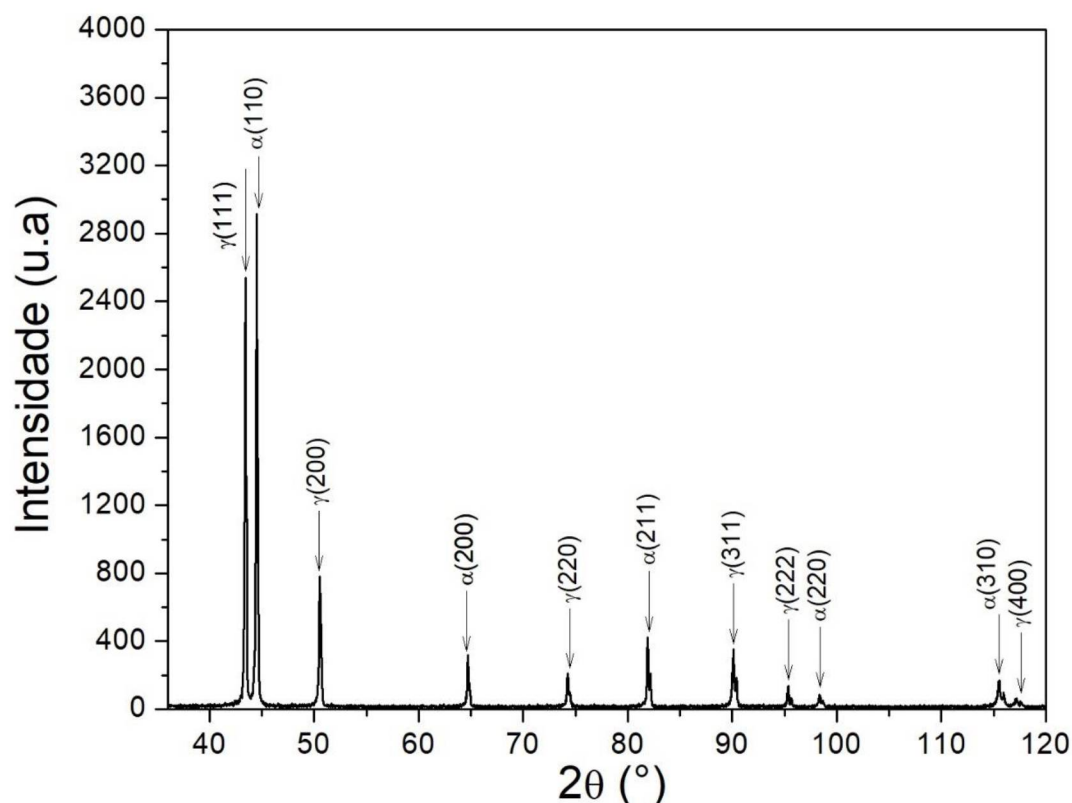
FIGURA 22. MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507, REVELADA ATRAVÉS DE ATAQUE QUÍMICO MARBLE.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Na FIGURA 23 é apresentado o padrão de difração de raios x do aço inoxidável super duplex SAF 2507. Através deste observa-se a presença somente de picos referentes às fases γ -Fe (austenita) e α -Fe (ferrita), conforme esperado para um aço inoxidável desta família.

FIGURA 23. DIFRATOGRAMA OBTIDO PARA O AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX SAF 2507 NO ESTADO COMO FORNECIDO.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

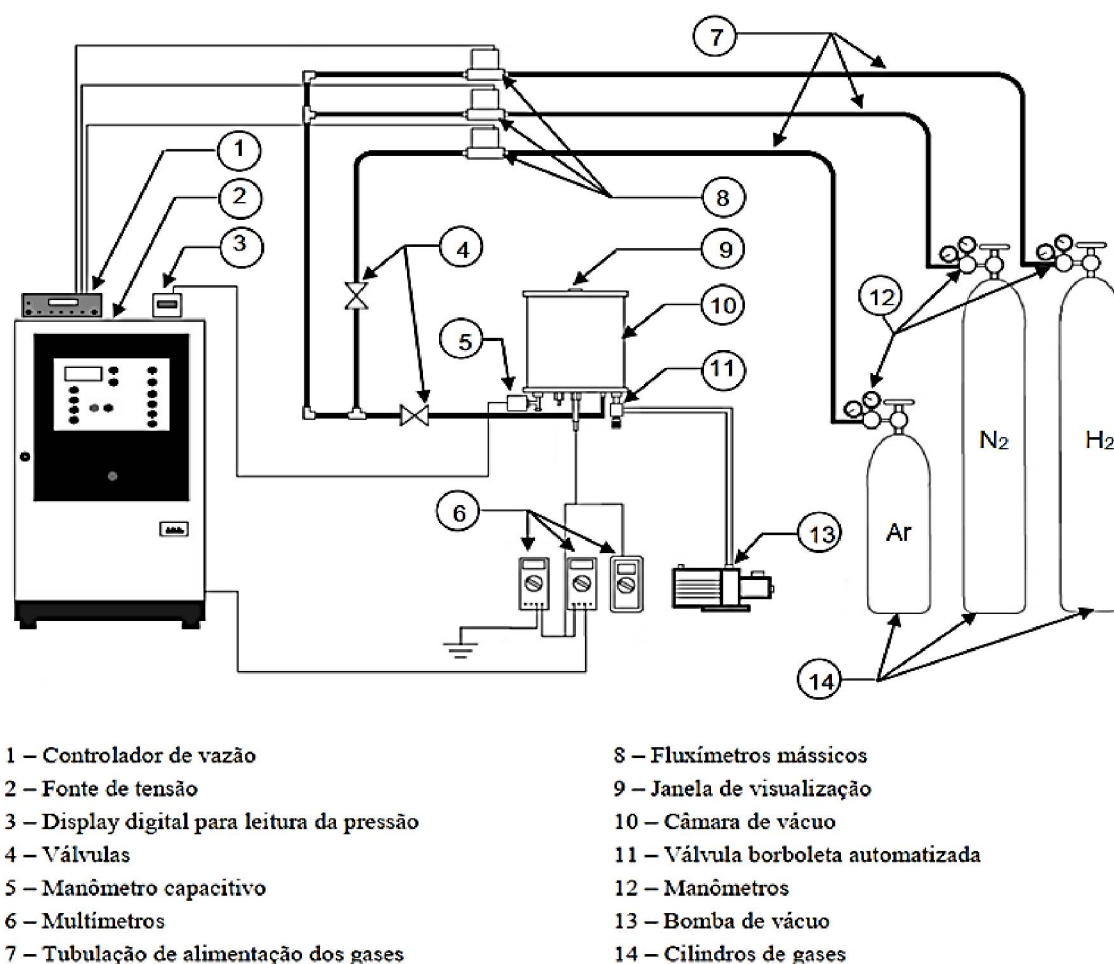
Medidas de microdureza foram realizadas nas amostras antes da realização do tratamento de nitretação. Os valores médios de dureza obtidos nos grãos ferríticos foi de $325 \pm 17 \text{ HV}_{0,01}$, ao passo que, nos grãos austeníticos foi de $270 \pm 8 \text{ HV}_{0,01}$. De modo a obter uma representatividade estatística nos valores de dureza, foram realizadas 15 indentações em cada grão (austeníticos e ferríticos) obtendo-se os valores médios apresentados, reduzindo assim erros das medidas.

3.2 SISTEMA DE TRATAMENTO POR PLASMA

Na FIGURA 24 é apresentado um esquema demonstrando o sistema utilizado para realização dos tratamentos termoquímicos de nitretação por plasma que compõem esta pesquisa. O reator é constituído por uma câmara de vácuo cilíndrica de aço inoxidável, apresentando dimensões de 380 mm de altura por 350 mm de diâmetro.

Em sua parte superior, a câmara contém uma tampa dotada de uma janela com 50 mm de diâmetro, a qual possibilita que o interior do reator seja inspecionado e a descarga elétrica seja visualizada durante a execução do tratamento. A vedação entre o cilindro e as tampas é realizada por anéis de silicone.

FIGURA 24. SISTEMA DE TRATAMENTO TERMOQUÍMICO POR PLASMA.



FONTE: ADAPTADO DE SCHEUER (2015).

Para a realização dos tratamentos de nitretação, o sistema é evacuado até uma pressão residual de 1,33 Pa (10^{-2} Torr), medida por um manômetro capacitivo da marca MKS modelo 626B com faixa de medição de 0 a $1,33 \times 10^3$ Pa (0 a 10 Torr), empregando-se uma bomba mecânica de duplo estágio da marca Edwards com capacidade de bombeamento de $20,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

A leitura da pressão é feita utilizando um *display* marca MKS – PDR2000. O controle de pressão do sistema é realizado utilizando uma válvula borboleta automatizada pilotada por um controlador da marca Novus modelo N1200.

A tubulação de alimentação de gases é feita em tubos de cobre com 6,35 mm de diâmetro, as conexões utilizadas são de latão. O controle do fluxo dos gases é realizado por meios de fluxímetros mássicos da marca Edwards modelo 825. Os três fluxímetros usados tem capacidade de vazão máxima de 500 sccm (*standard cubic centimeter per minute*) referente às linhas dos gases argônio (Ar), hidrogênio (H₂) e nitrogênio (N₂). O controle dos valores do fluxo dos gases se dá por meio de um controlador de fluxímetros da marca Edwards modelo 1605. Os gases utilizados são fornecidos pela empresa Air Liquide apresentando pureza de 99,999%.

Para realização dos tratamentos termoquímicos utilizou-se uma fonte de tensão pulsada de 4,2 kHz, com período de pulso (t_{ON+OFF}) de 240 μ s, e onda com formato retangular. O tempo de pulso ligado (t_{ON}) pode variar entre 10 a 230 μ s, e a tensão de pulso pode ser escolhida entre os valores de 400 e 700 V. A potência média fornecida para o plasma é controlada pelo tempo de pulso ligado (t_{ON}). Os parâmetros tensão e corrente da descarga foram medidos utilizando multímetros marca Minipa modelo ET2045 e ET2700, respectivamente. Para a medição de temperatura da amostra foi utilizado um termopar do tipo K (chromel-alumel) de diâmetro de 4,5 mm com proteção metálica e isoladamente através de cerâmica (neste caso o termopar é o próprio passador de corrente inserido no interior do portas-amostras). Este permite medição de temperaturas de - 200 a 1260 °C com um erro de medição de $\pm 0,75\%$. A leitura de temperatura foi realizada através de um termômetro digital da marca Minipa modelo MT 600.

Com o objetivo de nitretar quatro amostras por tratamento, foi construído um suporte de aço inoxidável martensítico AISI 410 com diâmetro externo de 50 mm. Na FIGURA 25 apresenta-se um esquema da câmara de vácuo utilizada nos tratamentos de nitretação por plasma. Esse porta-amostra atua como cátodo da descarga, ficando o termopar posicionado a uma profundidade de 8 mm no interior deste.

FIGURA 25. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÂMARA DE VÁCUO UTILIZADO NOS TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO POR PLASMA.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

3.3 PROCEDIMENTOS UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

A fase experimental do trabalho é dividida em duas etapas, correspondendo a primeira à preparação das amostras e a segunda à execução dos tratamentos termoquímicos de nitretação por plasma.

3.3.1 Preparação das amostras

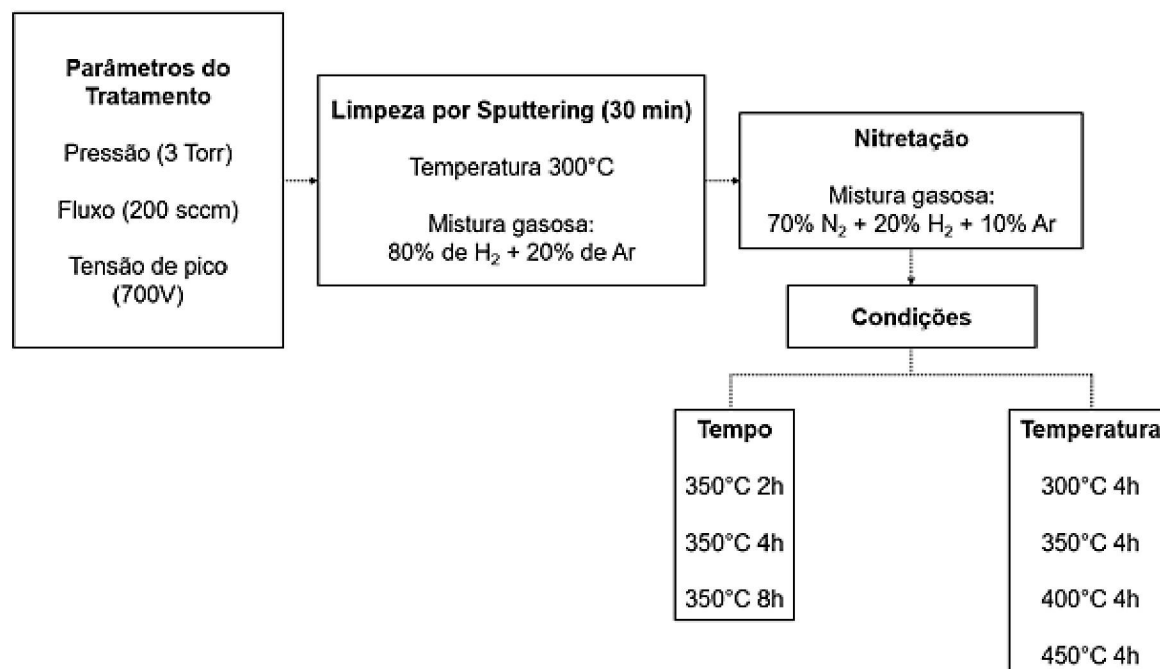
As amostras seccionadas por eletroerosão a fio foram lixadas utilizando-se lixas de carboneto de silício (SiC) com granulometria de 320, 400, 600 e 1200 respectivamente, seguido de polimento utilizando uma suspensão aquosa com abrasivo de alumina (Al_2O_3) com granulometria $1\ \mu\text{m}$, e por fim pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$, obtendo-se um acabamento espelhado.

Após etapa de preparação da superfície, as amostras passaram por uma limpeza em banho de ultrassom para retirar qualquer resíduo de alumina ou pasta de diamante da superfície. Ao fim deste procedimento as amostras foram introduzidas no interior da câmara de vácuo para realização dos tratamentos termoquímico de nitretação por plasma.

3.3.2 Tratamento termoquímico de nitretação por plasma

Na FIGURA 26 é apresentado um esquema que ilustra a sequência de execução dos tratamentos que constituem esta pesquisa, indicando todas as etapas e parâmetros empregados na realização dos tratamentos de nitretação.

FIGURA 26. ESQUEMA APRESENTANDO AS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA EMPREGADAS NESTA PESQUISA.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Após as amostras passarem pelo processo de preparação e limpeza em banho de ultrassom, estas foram posicionadas sobre o porta amostras. O reator foi então fechado, e realizou-se o vácuo no sistema. Na sequência, as amostras foram submetidas ao processo de limpeza por *sputtering*, o qual foi realizado ao longo de um período de 0,5 h a temperatura de 300 °C, utilizando uma mistura gasosa composta por 80% de H₂ e 20% de Ar, alimentada a um fluxo de $3,33 \times 10^{-6} \text{ N.m}^3\text{s}^{-1}$ (200 sccm), e pressão de trabalho de 3 Torr (400 Pa), com tensão de pico aplicada de 700 V, seguindo o mesmo procedimento utilizado por Mariano et al. (2015).

Após etapa de limpeza por *sputtering*, aumentou-se o valor de t_{ON} de modo a atingir a temperatura de nitretação. Os tratamentos de nitretação foram realizados utilizando uma mistura gasosa contendo 70 %N₂ + 20 %H₂ + 10 %Ar, com um fluxo de $3,34 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ (200 sccm) e uma pressão de trabalho de 3 Torr (400 Pa), condições estas também utilizadas por Mariano et al. (2015).

Os tratamentos de nitretação foram realizados em duas séries: i) tempo fixo de 4 h nas temperaturas de 300, 350, 400 e 450 °C; e ii) temperatura fixa de 350 °C para tempos de 2, 4 e 8 h (FIGURA 26). Depois de realizado o tratamento, a alimentação de energia ao sistema foi extinta e o plasma foi desligado. As amostras permaneceram dentro do reator sob atmosfera de Ar-H₂ até alcançar uma temperatura inferior a 50°C para então serem retiradas do reator.

Resumidamente, o processo de nitretação por plasma, em todos os tratamentos que constituem as séries analisadas, foi composto por quatro passos: (i) limpeza da atmosfera de vácuo (purga do sistema); (ii) bombardeamento sob plasma (*sputtercleaning*) para eliminação do filme passivo, limpeza e ativação da superfície das amostras; (iii) nitretação por plasma; e (iv) resfriamento.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS TRATADAS

3.4.1 Determinação do endurecimento superficial

A caracterização mecânica das amostras foi realizada através de medidas de microdureza, utilizando um microdurômetro da marca Shimadzu tipo HMV-2T com indentador do tipo Vickers. O equipamento possui lentes objetivas de 10 e 40x. O mesmo dispõe de uma mesa para movimentação nos eixos x e y com escala mínima de 0,010 mm. O microdurômetro pode realizar indentação com cargas variando entre 10 a 2000 gF. Foram realizadas medidas de microdurezas de topo (região exposta ao plasma) a fim de determinar a dureza efetiva da superfície tratada, e base (região não exposta ao plasma) para fins de comparação. Na TABELA 4 são apresentadas as condições utilizadas nos ensaios de dureza Vickers.

TABELA 4. CONDIÇÕES DE ENSAIO DE DUREZA VICKERS

Ensaio	Varável	Valor
Dureza da superfície	Tipo de indentador	Pirâmide Vickers
	Carga	10 gF
	Tempo de aplicação da carga	15 s
	Número de indentações	15
	Espaçamento mínimo entre indentações	2,5x diagonal da indentação

Estas medidas foram efetuadas na região central das amostras na superfície nitretada e não tratada. Este procedimento foi realizado tanto nos grãos austeníticos quanto nos ferríticos. As barras de erro apresentadas nos valores de dureza representam o valor do desvio padrão da média. Com os valores de microdureza, calculou-se a média da dureza e a partir destes valores foi possível calcular a profundidade média de indentação permitindo relacioná-la com a espessura da camada após o tratamento de nitretação.

3.4.2 Determinação das fases presentes na superfície tratada

A evolução e determinação das fases presentes na superfície das amostras nitretadas e não tratada foi investigada pela técnica de difratometria de raios x (DRX). Para tanto, fez-se uso de um difratômetro Shimadzu XDR 7000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. O intervalo de varredura foi entre 30° à 120° , e adotou-se a velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

As fases foram determinadas através da comparação dos espectros de difração obtidos com cartas do JCPDS - "*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*" através do *software* Seach Match o qual constitui um aplicativo do XRD 7000. As cartas do JCPDS apresentam as distâncias interplanares " d ", os ângulos de difração (2θ), as intensidades de reflexão (I) e os índices ($h k l$) referentes a cada pico de difração. Para as fases expandidas, a análise foi realizada com base em literaturas com resultados similares e pela evolução do deslocamento dos picos.

3.4.3 Análise metalográfica

Após o tratamento, as amostras foram cortadas de modo a obter uma seção transversal da camada nitretada, de forma a investigar e visualizar sua microestrutura e espessura. Essa seção foi, posteriormente, embutida em baquelite, sendo na sequência lixada com lixas de SiC nas gramaturas entre 320 e 1200 e polidas mecanicamente utilizando um disco de feltro e uma suspensão abrasiva de Al_2O_3 com partículas de $1 \mu\text{m}$, seguido de polimento em pasta de diamante com partículas de $1 \mu\text{m}$. Posteriormente, as amostras foram limpas em banho de ultrassom com álcool etílico por 5 min.

As observações foram realizadas após submeter às amostras ao ataque químico utilizando o reagente Behara modificado, cuja composição foi 20 mL de ácido clorídrico (HCl) e 80 mL de água destilada e deionizada, com adição antes do ataque de 1 g de metabissulfito de potássio ($K_2S_2O_5$) e 2 g de bifluoreto de amônia (NH_3HF_2). O ataque foi realizado mergulhando as amostras na solução durante um período de 25 s. Após este procedimento nas micrografias óticas, a austenita aparece com cor cinza claro e a ferrita com cor cinza escuro (padrão evidenciado anteriormente na FIGURA 22).

Para analisar a microestrutura foi utilizado um microscópio ótico da marca Olympus BX51M sendo a aquisição de imagens realizada utilizando o *software* ImagePro-Plus. Além de microscopia ótica, também foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando microscópio da marca Tescam.

3.4.4 Determinação das espessuras da camada nitretada e cálculo da energia de ativação para difusão do nitrogênio

Após o ataque químico na região transversal das amostras nitretadas por plasma, realizou-se a medida da espessura da camada tratada. Contudo, observou-se que os grãos possuem uma orientação cristalográfica preferencial para difusão de nitrogênio, conseqüentemente, os valores de espessura se alteram para cada grão. Desta forma, para garantir uma representatividade estatística adequada, adquiriu-se 10 imagens em regiões aleatórias e realizando-se medidas em 30 grãos diferentes, obtendo-se um valor de espessura de camada representativo para cada fase.

A energia de ativação para difusão de nitrogênio foi determinada utilizando os resultados da espessura da camada tratada em função da temperatura de nitretação. Os resultados foram então tratados considerando que a espessura da camada varia com a temperatura de acordo com a equação de Arrhenius e que a espessura é proporcional à raiz quadrada do produto $D \cdot t$ (coeficiente de difusão e tempo de tratamento, respectivamente), com estas considerações é possível obter a eq. (7).

$$\ln(d) = \text{cte} - \frac{Q_d}{2RT} \quad \text{eq. (7)}$$

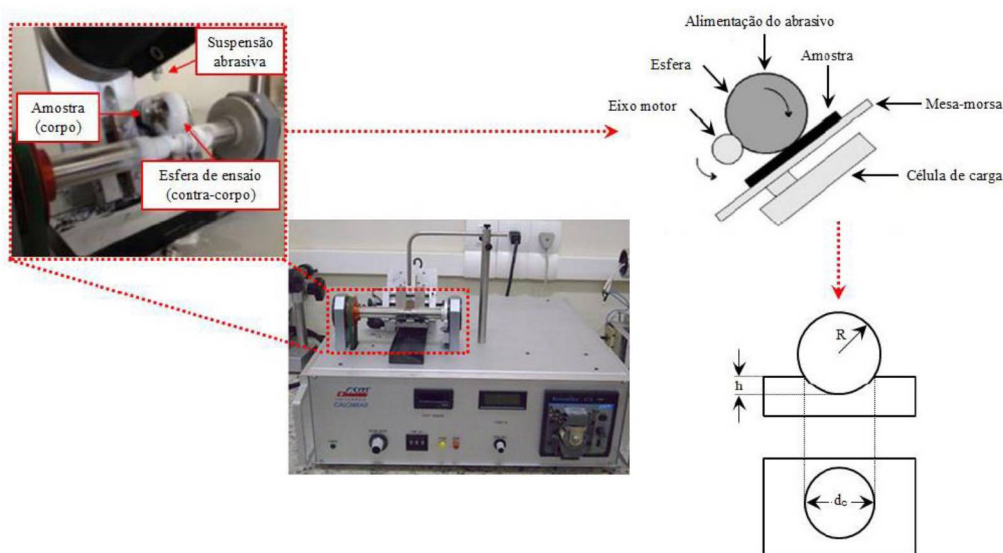
onde, d é a espessura da camada (μm), Q_d a energia de ativação para difusão do N (Jmol^{-1}), R é a constante universal dos gases ($8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T corresponde a temperatura absoluta (K).

Após aplicar a linearização (eq. 7) aos pontos experimentais, traçou-se um gráfico e ajustou-se a reta obtida. Pelo coeficiente angular da reta foi calculada a energia de ativação para a difusão de nitrogênio. Como o aço estudado é um super duplex, calculou-se a energia de ativação tanto para a camada formada sobre a austenita quanto para a sobre a ferrita.

3.4.5 Ensaio de desgaste microabrasivo – configuração esfera rotativa livre.

A avaliação da resistência ao desgaste microabrasivo das amostras tratadas foi realizada utilizando um equipamento de ensaio de desgaste marca CSM, modelo CaloWear como ilustrado na FIGURA 27.

FIGURA 27. EQUIPAMENTO DE ENSAIO DE DESGASTE MICROABRASIVO DO TIPO ESFERA ROTATIVA LIVRE MARCA CSM MODELO CALOWEAR.



FONTE: ADAPTADO DE SCHEUER (2015).

Gee et al (2005), participou de um projeto ('CRATER'), com finalidade de normalizar o teste e, ao fazê-lo, estabelecer as melhores práticas que foram consequentemente publicadas como norma ISO 26424: 2008. Além da norma tomou-se como referência também as literaturas disponíveis sobre o assunto (ADACHI E HUTCHINGS, 2003; COZZA, 2011; KUSANO *et al.*, 2005; RUTHERFORD, 1997; RUTHERFORD E HUTCHINGS, 1996; TREZONA *et al.*, 2009; entre outros) como fonte de consulta para realização dos ensaios e interpretação dos resultados. Para a execução dos ensaios, as amostras são fixadas na mesa-morsa do equipamento que se encontra em um plano inclinado cujo ângulo é definido de maneira a atingir a carga desejada (força normal) para o ensaio.

Sobre o corpo de prova rotaciona uma esfera (contra-corpo) de diâmetro determinado e, na zona de contato entra ambos, é interposta uma pasta/suspensão abrasiva. O movimento relativo entre os componentes do sistema tribológico, associado à força normal aplicada pelo contra-corpo, promove a formação de uma cratera de desgaste. A análise destas crateras foi utilizada para determinar o comportamento ao desgaste do material analisado (volume, coeficiente e taxa de desgaste), e o mecanismo de desgaste. Os ensaios de desgaste microabrasivo foram realizados utilizando-se esferas de aço AISI 52100 de 25,4 mm de diâmetro. O meio abrasivo empregado foi uma mistura de água destilada e AEROSIL 200 (sílica pirogênica hidrofílica com área superficial específica de 200 m²/g) em uma proporção de 90 g de água destilada e 10 g do abrasivo (FIGURA 28).

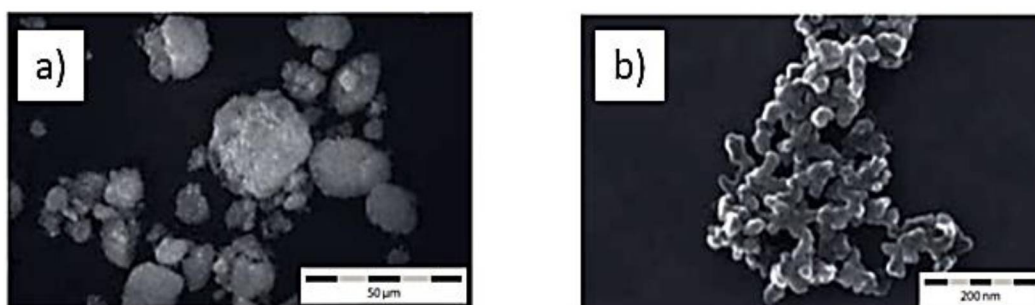
FIGURA 28. AEROSIL 200 SÍLICA PIROGÊNICA HIDROFÍLICA



FONTE: EVONIK INDUSTRIES - TECHNICAL OVERVIEW.

Suas partículas possuem tamanho entre 5 e 50 nm. A FIGURA 29 (a) mostra alguns aglomerados do AEROSIL 200. A dispersão permite que os aglomerados sejam desfeitos. Um desses agregados é mostrado na FIGURA 29 (b). As partículas primárias individuais que se fundiram e não podem ser separadas são claramente visíveis.

FIGURA 29. PARTÍCULAS AGLOMERADAS DO AEROSIL 200.



FONTE: EVONIK INDUSTRIES - TECHNICAL OVERVIEW.

A suspensão abrasiva foi bombeada até a interface esfera/amostra utilizando-se uma bomba peristáltica. A vazão do abrasivo foi fixada em uma gota a cada cinco segundos (0,2 gotas/s).

Foram realizados dois ensaios para cada amostra em distâncias de 0,86; 1,64; 3,38; 4,94; 6,68; 8,24; 9,89; 11,63; 13,45 e 15,10 m. Após os ensaios, foi medido o diâmetro da calota para cada ensaio e a sua morfologia analisada por meio de microscopia ótica e por MEV. Com o diâmetro médio das calotas medidas para os ensaios foi possível mensurar outros parâmetros como: profundidade da cratera de desgaste (h) e seu volume (V), determinados aplicando as Eqs. (9) e (4) (esta última mostrada anteriormente na pág. 47); a taxa de desgaste (Q) foi calculado utilizando a equação (10); a distância de deslizamento foi normalizada pela eq. (11, e pôr fim para determinar o coeficiente de desgaste (k) foi utilizado a eq. 12. (RUTHERFORD E HUTCHINGS, 1996). Os valores considerados foram determinados como sendo a média de duas crateras de desgaste.

$$h = \frac{d^2}{8R} \quad \text{eq. (9)}$$

$$Q = \frac{V}{L} \quad \text{eq. (10)}$$

$$S = \frac{19,95 \times \emptyset \times n''}{\sqrt{\frac{\emptyset^2}{4} - 25}} \quad \text{eq. (11)}$$

$$k = \frac{V}{S \times F_N} = \frac{\pi \cdot d^4}{64R \times S \times F_N} \quad \text{eq. (12)}$$

onde \emptyset corresponde ao diâmetro da esfera de ensaio, e n'' velocidade de rotação do eixo motor. É importante esclarecer que os valores iniciais das variáveis do ensaio tribológico foram baseadas naquelas empregadas por Marques et al. (2018). Estes autores avaliaram o efeito da variação microestrutural promovida pela aplicação de diferentes tratamentos térmicos sobre o comportamento ao desgaste microabrasivo do aço SAF 2507. Ao contrário do empregado neste trabalho, os referidos autores fizeram uso de um equipamento com configuração esfera fixa.

De modo a garantir que as profundidades das crateras de desgaste fossem inferiores que a menor espessura de camada nitretada, os parâmetros de ensaio foram ajustados, sendo os valores empregados descritos na TABELA 5.

TABELA 5. PARÂMETROS EMPREGADOS PARA REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE DESGASTE MICROABRASIVO - CONFIGURAÇÃO ESFERA ROTATIVA LIVRE.

Configuração		Variável	Valor
Esfera rotativa livre	Característica do ensaio	Força aplicada	0,2 N
		Velocidade de rotação	60 rpm
		Distância de deslizamento	0,86 a 15,10 m
		Temperatura	Ambiente
		Atmosfera	Ambiente
	Características do abrasivo	Concentração	Mistura 90g H ₂ O destilada / 10g de AEROSIL 200
		Dureza	9.31 GPa (950 HV) ¹
		Tamanho	5 a 50 nm
		Área superficial específica	200 m ² /g
	Características do corpo	Material	SAF 2507
		Dimensão	20x20x0,3mm
	Característica do contra-corpo	Material	Esfera de AISI 52100
		Dimensão	25,4 mm
		Dureza	8.4 GPa (856 HV) ²
		Rugosidade	Polida

FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

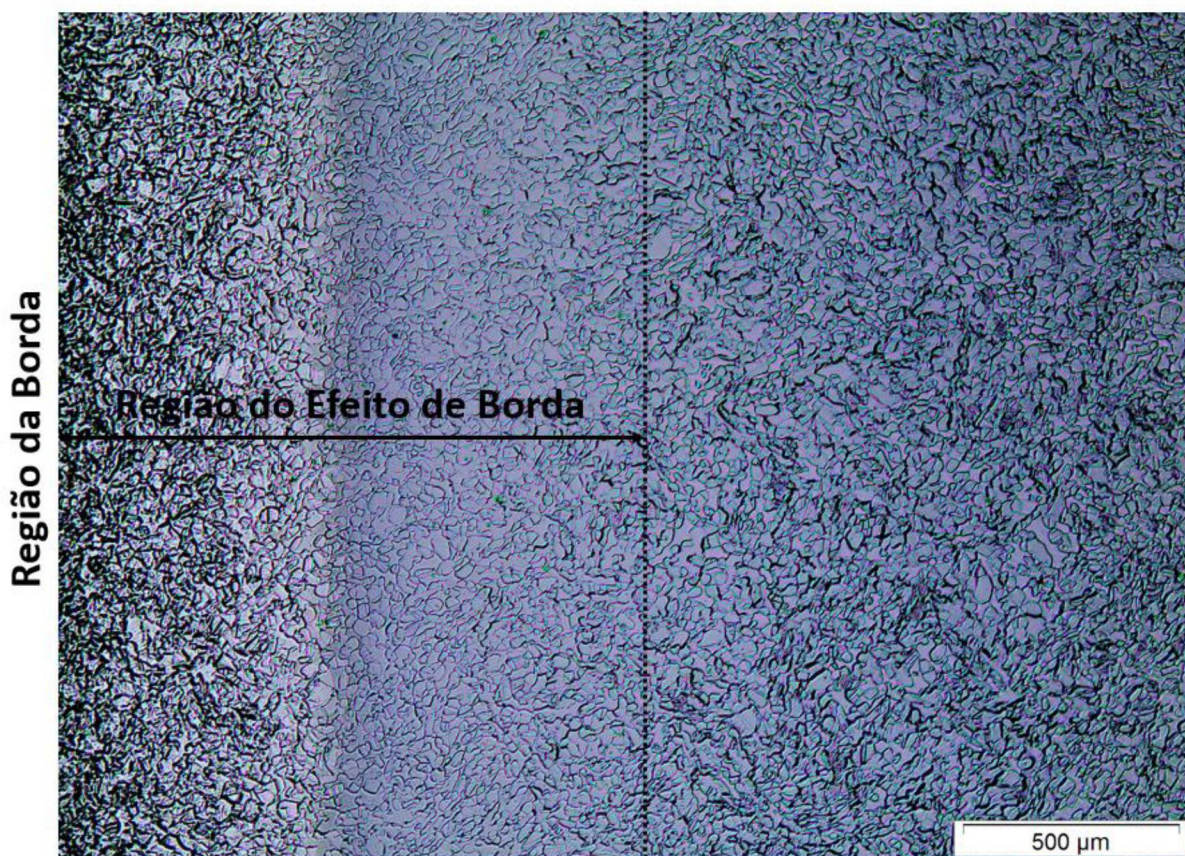
¹ Fonte: Marques et al. (2017).² Fonte: Cozza (2011).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESPOSTA DA SUPERFÍCIE AO TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE NITRETAÇÃO POR PLASMA

Todas as amostras tratadas neste trabalho apresentaram o fenômeno conhecido como efeito de borda (EB), que produz uma superfície tratada não uniforme na borda das amostras em relação ao seu centro, como pode ser visto na FIGURA 30. Este efeito ocorre principalmente no tratamento de materiais contendo alta porcentagem de elementos de liga, como cromo, que produz nitretos (ALVES, 2001), essa região produzida no tratamento do SAF 2507 se estende até aproximadamente 2 mm da borda das amostras.

FIGURA 30. EFEITO DE BORDA EM UMA DAS AMOSTRAS DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX ESTUDADO NITRETADA A 400°C POR 4h.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

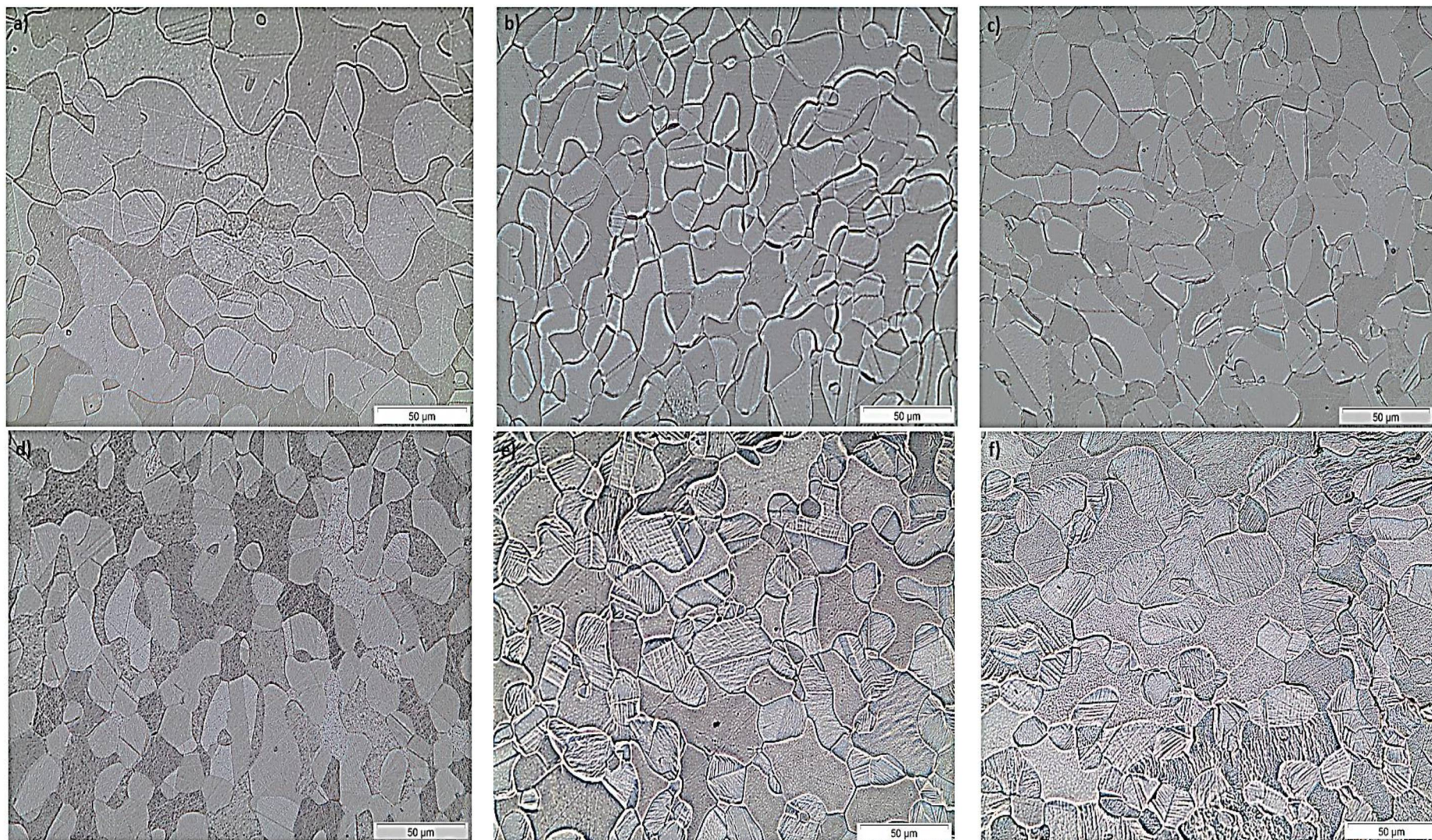
O efeito de borda ocorre porque as amostras são submetidas a um alto potencial catódico para produzir plasma. Segundo Olzon-Dionysio et al. (2010) este efeito é resultado de distorções no campo elétrico ao redor dos cantos e bordas, que é associada à forma das amostras, e determina a distribuição do fluxo iônico, criando regiões sem tratamento caracterizadas por diferentes cores (ou rugosidade) e heterogeneidade na dureza.

Verificou-se que à medida que a temperatura de tratamento é aumentada, o efeito de borda é mais evidente. Isso ocorre porque existe um maior tempo efetivo de potencial catódico aplicado para atingir temperaturas mais elevadas. Contudo, o estudo deste efeito não será foco deste trabalho. Assim todos os demais resultados apresentados neste capítulo se referem à medidas realizadas na região central das amostras onde o tratamento é uniforme.

Na FIGURA 31 são apresentadas imagens da superfície tratada, cabe salientar que as amostras não foram submetidas a nenhum ataque químico, a microestrutura é revelada pelo próprio tratamento. Observa-se que a nitretação por plasma produziu mudanças significativas na textura da superfície do aço super duplex SAF 2507. Observa-se também que o relevo da superfície se torna mais evidente quanto maior a temperatura de nitretação.

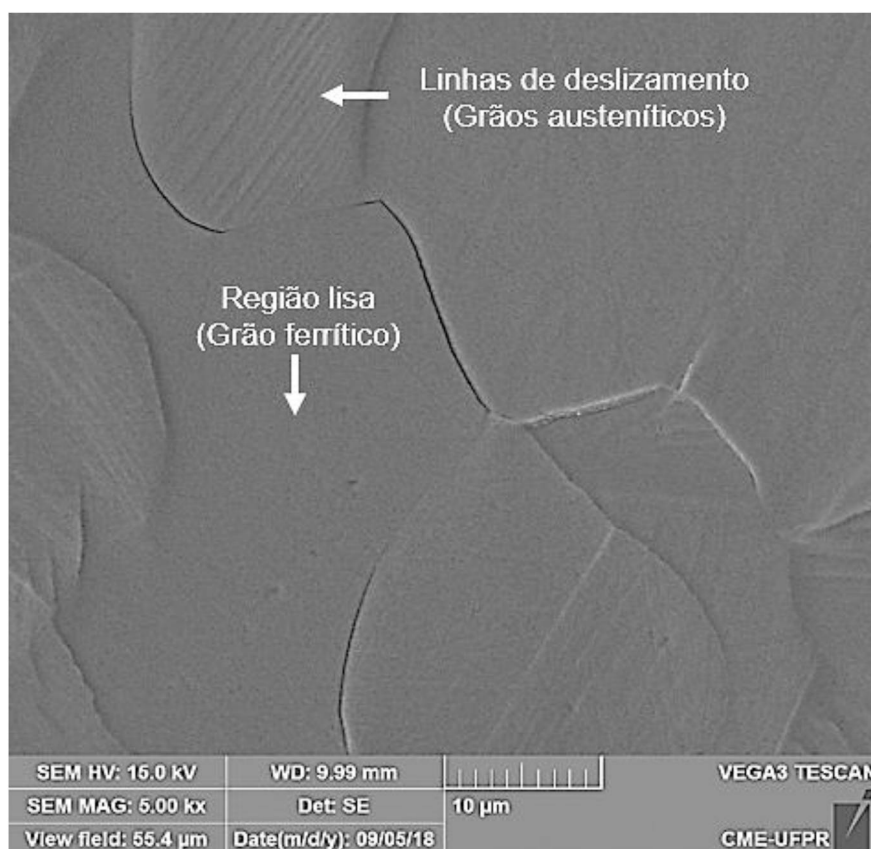
Um resultado semelhante ao encontrado neste tratamento foi relatado por Bielawski e Baranowska (2006), os quais afirmam que para o aço inoxidável duplex UNS S31803 nitretado os grãos austeníticos possuem relevo típico, com numerosas bandas de deslizamento, enquanto os grãos ferríticos permanecem com aspecto liso, sem rugosidade aparente, condizente com o que é visto em detalhe na FIGURA 32. Gallo e Dong (2011) também observaram uma microestrutura deformada (similar àquela apresentada na FIGURA 32) na superfície cementada do aço inoxidável austenítico AISI 316 o qual foi tratado por plasma a baixa temperatura. Garzon e Tschiptschin (2006) realizaram uma nitretação a alta temperatura no aço UNS S31803 e verificaram que a textura diminui com o aumento do tempo de nitretação, sendo afetado em menor grau por mudanças na pressão ou temperatura de nitretação.

FIGURA 31. SUPERFÍCIE DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX NITRETADO ESTUDADO PARA DIFERENTES TEMPERATURAS E TEMPOS DE TRATAMENTO: (a) 300 °C - 4 h, (b) 350 °C - 2 h, (c) 350 °C - 4 h, (d) 350 °C - 8 h, (e) 400 °C - 4 h, (f) 450 °C - 4 h.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

FIGURA 32. AMPLIFICAÇÃO DA MICROGRAFIA APRESENTADA NA FIGURA 31 (e) EVIDENCIANDO AS LINHAS DE DESLIZAMENTO SOBRE A SUPERFÍCIE DO AÇO SAF 2507 NITRETADO A 400 °C DURANTE 4 h.



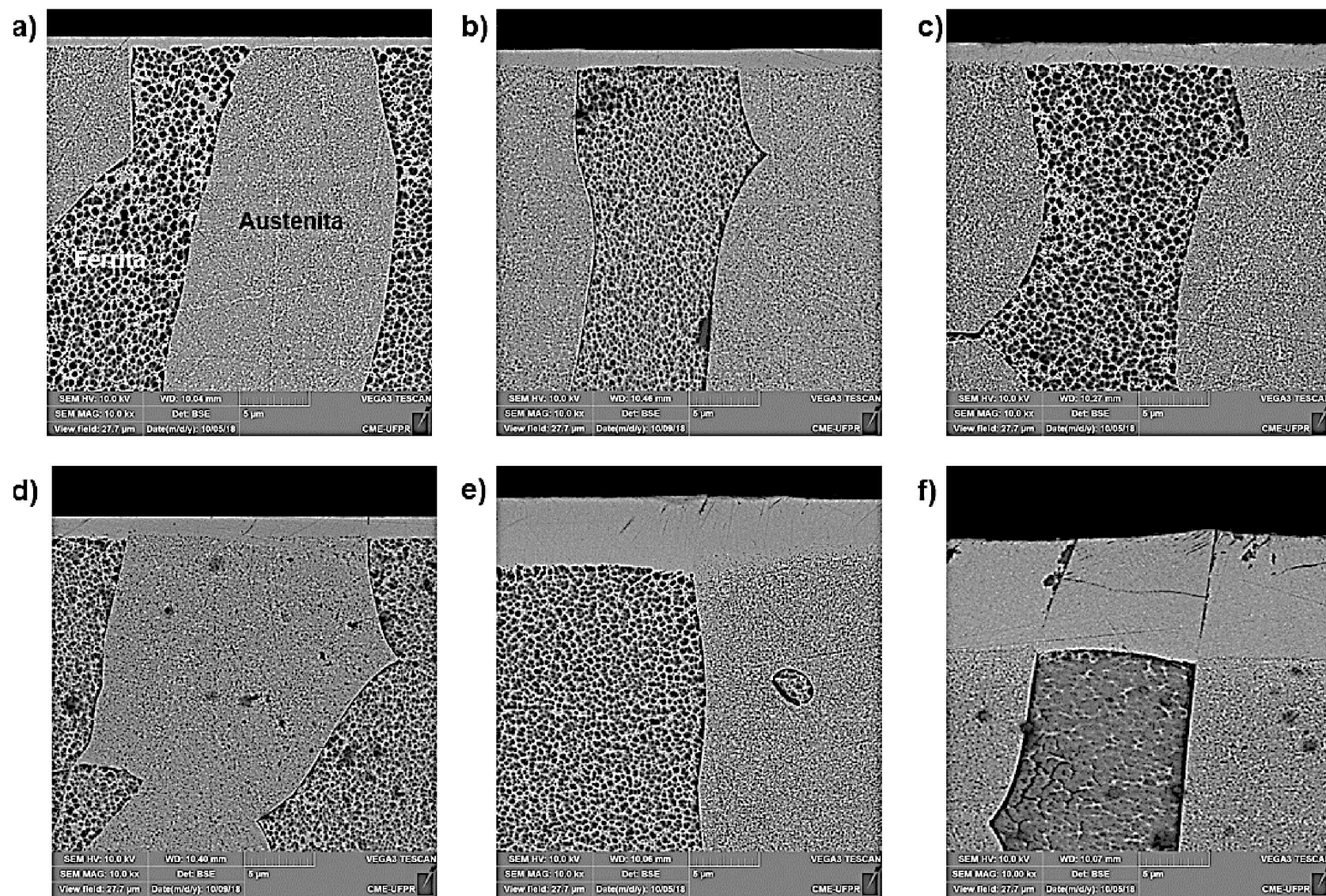
FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

As bandas de deslizamento atravessam completamente os grãos em diferentes direções, dependendo de sua orientação cristalográfica. Estas bandas são geradas devido à deformação gerada pela supersaturação da austenita com N e pela limitação de expansão do grão austenítico imposta pela interface com a matriz ferrítica. Esses fatores promovem a geração de elevados níveis de tensão residual no reticulado cristalino da austenita, a qual é relaxada através da deformação. Possivelmente devido à influência da orientação cristalina, alguns grãos apresentam consideráveis níveis de deformação, enquanto outros não exibem sinais de deformação.

4.2 ANÁLISES DA CAMADA NITRETADA

Na FIGURA 33 são apresentadas as micrografias da seção transversal das amostras nitretadas. Pode-se observar claramente a formação de uma camada tratada, cuja espessura é acrescida com a temperatura e tempo de tratamento.

FIGURA 33. MEV DA MICROESTRUTURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS DO AÇO SAF 2507 NITRETADAS POR PLASMA NAS DIFERENTES CONDIÇÕES ESTUDADAS: (a) 300 °C - 4 h, (b) 350 °C - 2 h, (c) 350 °C - 4 h, (d) 350 °C - 8 h, (e) 400 °C - 4 h, (f) 450 °C - 4 h.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

O tratamento de nitretação por plasma do aço inoxidável austenítico em temperaturas inferiores a 450 °C leva à formação de uma camada nitretada composta unicamente de austenita expandida pelo nitrogênio (fase S ou γ_N), que aumenta a dureza da superfície sem diminuir sua resistência à corrosão (ZHANG, 1985; BUHAGIAR, 2009). Portanto este seria o comportamento esperado para os grão austeníticos do aço inoxidável super duplex aqui estudado. Para os grãos ferríticos, o resultado esperado não parece ser trivial.

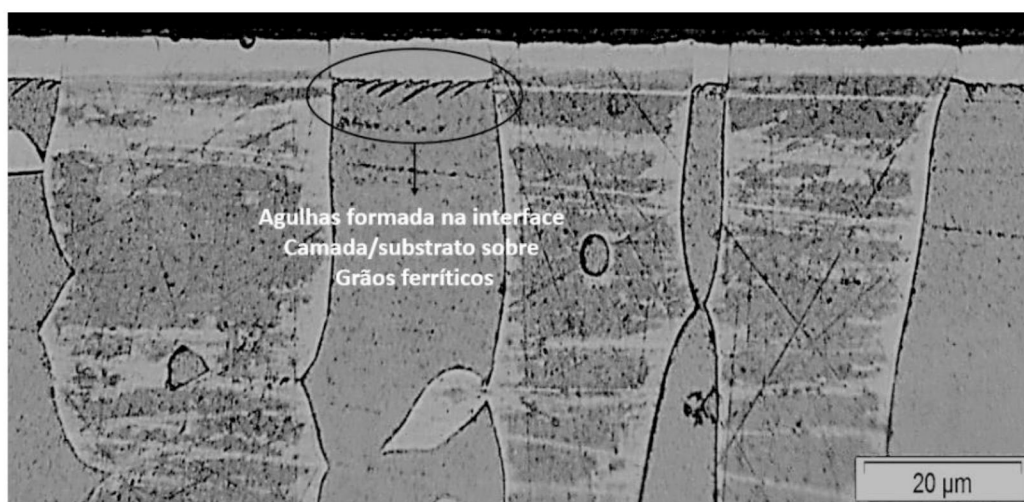
Blawert et al. (1999) relataram a transformação de fase da ferrita preexistente em austenita expandida promovida pela difusão de nitrogênio na superfície de amostras do um aço inoxidável duplex UNS S31803 após 3 h de nitretação por plasma a 400 °C. Mesa et al. (2010) observaram o mesmo comportamento ao nitretar o referido material em dois ciclos sequenciais a alta e baixa temperatura (nitretado a gás a alta temperatura – 1200 °C por 3 h, seguido de nitretação por plasma a baixa temperatura – 400 °C por 12 h). Bielawski et al. (2006) relataram a formação de camadas de austenita expandida no topo das regiões ferríticas da matriz, após nitretar o aço inoxidável super duplex F255 a 500 °C. Nagatsuka et al. (2010) concluíram que a austenita expandida pelo nitrogênio se formou uniformemente nos grãos austeníticos e ferríticos após nitretação por plasma do aço inoxidável super duplex F255 a 450 °C. Oliveira et al. (2018) verificaram que o emprego de temperaturas de nitretação da ordem de 401 °C no aço inoxidável super duplex SAF 2507 promove a conversão da ferrita em austenita expandida pelo nitrogênio, em função da dissolução dos nitretos de ferro presente nos grãos ferríticos, a qual ocorre a partir desta temperatura. Em contrapartida, outros autores relatam a formação da fase ferrita expandida pelo nitrogênio (α_N) sobre os grãos ferríticos dos aços inoxidáveis duplex nitretados por plasma a baixa (CHIU et al., 2009; PINEDO et al., 2013; TSCHIPTSCHIN et al., 2017).

No trabalho de Alphonsa et. al. (2015) o aço super duplex SAF 2205 foi nitretado em 4 condições de temperatura diferentes, a saber: 240, 320, 400 e 600 °C. Os autores relataram que as diferenças entre as espessuras das camadas formadas sobre os grãos austeníticos e ferríticos diminuem com o aumento da temperatura de tratamento devido à conversão acentuada de ferrita em austenita, até atingir espessuras semelhantes em temperaturas da ordem de 500 °C.

Os referidos autores observaram também camadas nitretadas mais espessas nos grãos ferríticos em comparação as verificadas nos grãos austeníticos, resultado este que vai de encontro ao observado neste trabalho. Neste sentido, Oliveira et. al. (2018) em seu trabalho explicam, com base nos estudos de Blawert et al. (1999), que os aços inoxidáveis super duplex contem maiores teores de Cr na fase α do que um aço inoxidável duplex. Dessa forma, devido ao mecanismo de aprisionamento de nitrogênio nos sítios intersticiais próximos aos átomos de Cr, a fase α e a fase γ formada sobre a primeira, podem apresentar um menor coeficiente de difusão de nitrogênio nos aços super duplex comparado ao duplex. Esse fato pode levar a melhores condições para saturação de nitrogênio no reticulado cristalino, retardando a precipitação de nitretos de cromo (OLIVEIRA et al., 2018).

Outro aspecto interessante observado é apresentado na FIGURA 34. Através desta observa-se a formação de um microconstituente na forma de agulhas na interface entre a camada tratada e o substrato sobre os grãos ferríticos, para amostras tratadas na temperatura de 400 °C durante 4h. Satyapal et al. (2013) afirmam que o nitrogênio tem maior solubilidade na fase austenita em virtude do maior número de sítios intersticiais da célula cubica de face centrada (CFC) quando comparada a cúbica de corpo centrado (CCC). Portanto, o limite de solubilidade do nitrogênio na ferrita (CCC) é alcançado antes que o da austenita (CFC), o que resulta na formação de precipitados semelhantes à agulhas nos limites de grão da fase ferrita.

FIGURA 34. REGIÃO DE PRECIPITADOS SEMELHANTES A AGULHAS NOS LIMITES ENTRE A CAMADA TRATADA E O SUBSTRATO PARA GRÃO DA FERRITA.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Pinedo et al. (2013) evidenciaram a formação de uma estrutura similar à apresentada na FIGURA 34, nos grãos ferríticos do aço inoxidável duplex AISI F51 nitretado por plasma a baixa temperatura (400 °C por 20 h). Os autores afirmaram que as agulhas correspondem a bandas de deformação formadas devido aos altos índices de tensão residual induzidos pela supersaturação da ferrita por nitrogênio, o que não parece ser o caso.

A partir das imagens da seção transversal das amostras nitretadas mostradas anteriormente na FIGURA 33, foram realizadas medições da espessura da camada nitretada para cada condição de tratamento, sendo a média dos valores obtidos ilustrados na FIGURA 35. Nestes casos, foram efetuadas medidas tanto nos grãos ferríticos quanto nos grãos autênticos de modo a distinguir a variação de espessura da camada em cada uma destas fases.

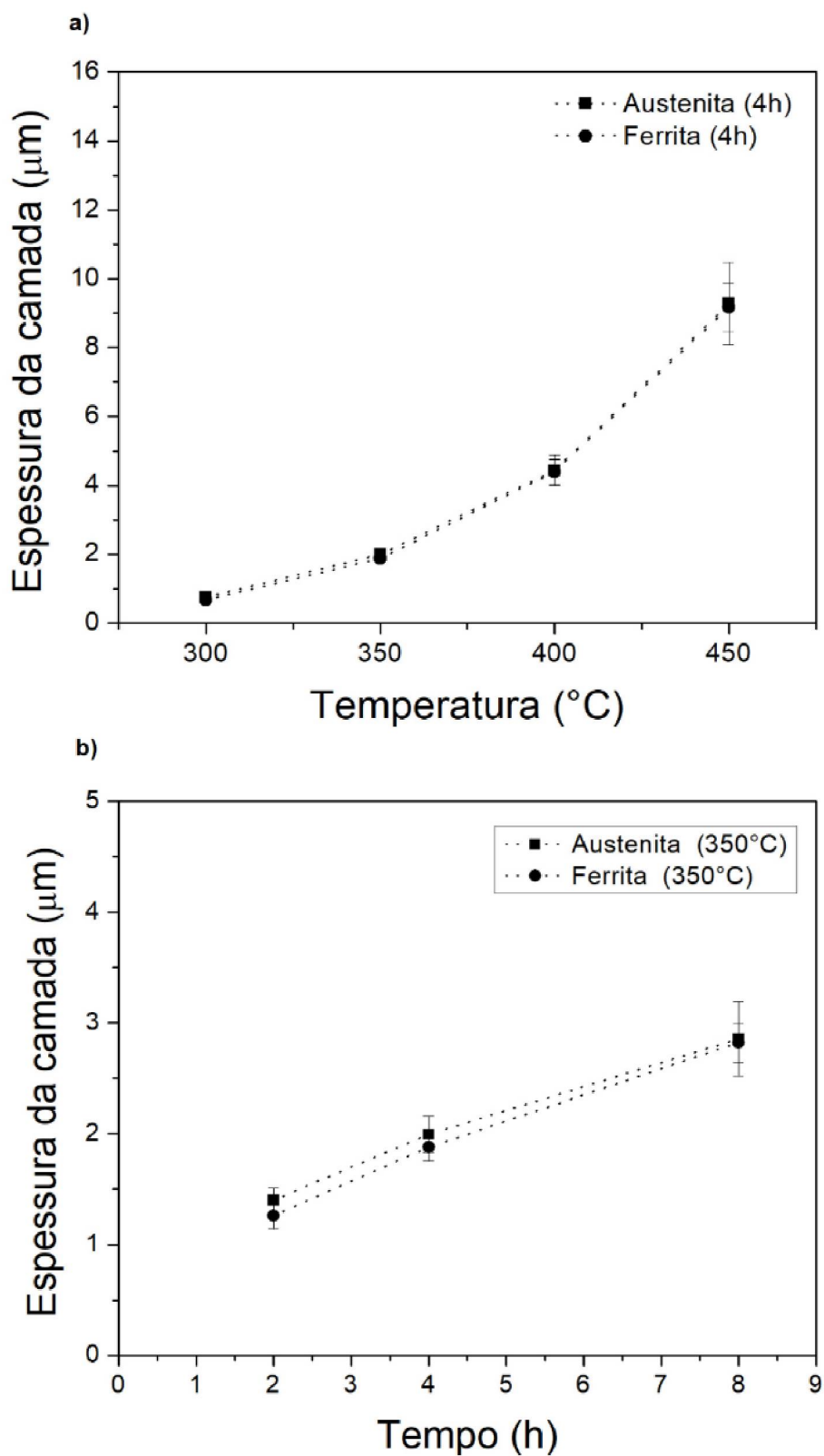
Por meio da FIGURA 35 (a) é possível verificar que a espessura da camada nitretada cresce em ambas as fases com o aumento da temperatura de nitretação. Diversos trabalhos encontrados na literatura apontam para esta mesma tendência observada, o que pode ser atribuído ao incremento da difusividade dos elementos intersticiais com o aumento da temperatura de tratamento (SUN, 2005). Este comportamento é esperado para tratamentos termicamente ativados controlados pela difusão atômica (SCHEUER, 2015).

Com base da análise da FIGURA 35 (b) verifica-se que a espessura da camada nitretada também aumenta com o tempo de tratamento em ambas as fases. Esse acréscimo deve-se ao transporte de nitrogênio para o interior do aço ser controlado por difusão, e a profundidade de difusão ser proporcional à raiz quadrada do produto $D.t$, onde, conforme explanado anteriormente, D representa o coeficiente de difusão do nitrogênio para uma temperatura fixa, e t corresponde ao tempo de tratamento de nitretação.

Partindo-se dos valores das espessuras das camadas tratadas apresentados na FIGURA 35, elaborou-se o gráfico de Arrhenius – *Arrhenius Plot* (

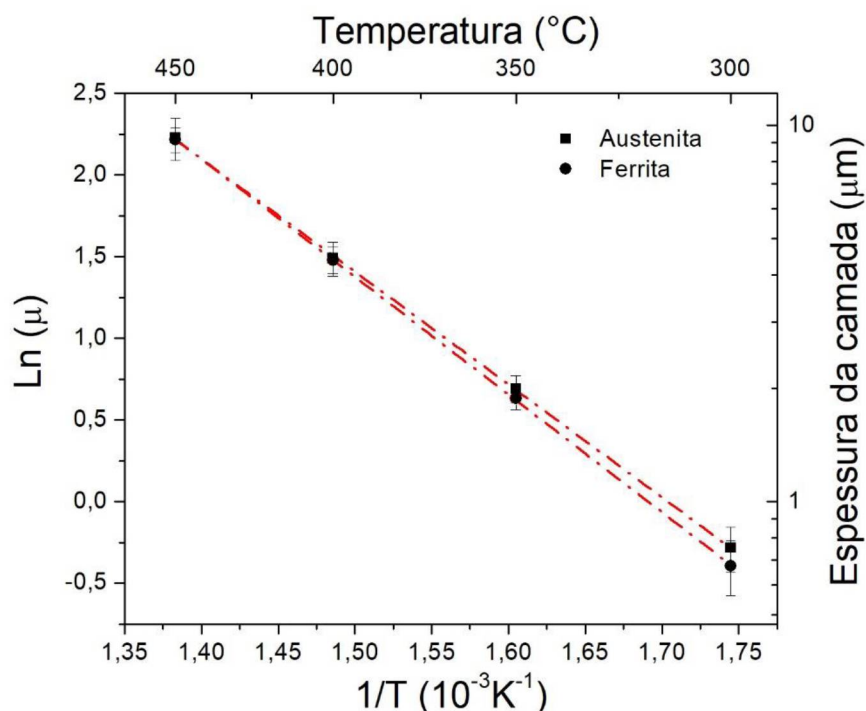
FIGURA 36) o qual foi gerado para possibilitar o cálculo da energia de ativação para difusão do nitrogênio nas fases ferrita e austenita.

FIGURA 35. EVOLUÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA TRATADA, SOBRE GRÃOS FERRÍTICOS E AUSTENÍTICOS, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (a) E DO TEMPO (b) DE NITRETAÇÃO.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

FIGURA 36. VARIAÇÃO DO LOGARITMO DA ESPESSURA DA CAMADA EM FUNÇÃO DO INVERSO DA TEMPERATURA ABSOLUTA (ARREHNIIUS PLOT).



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

O valor obtido para energia de ativação sobre os grãos da austenita é de $114,88 \text{ kJmol}^{-1}$ e sobre os grãos de ferrita é de $119,85 \text{ kJmol}^{-1}$. Na literatura, para o tratamento de nitretação por plasma do aço AISI 420 a energia de ativação corresponde a $144,3 \text{ kJmol}^{-1}$ (PINEDO E MONTEIRO, 2004) e $60,5 \text{ kJmol}^{-1}$ (AMARAL et. al., 2011) para tratamentos realizados a alta e baixa temperatura, respectivamente. O primeiro provavelmente corresponde a energia de ativação para difusão na camada de nitretos, e o segundo a energia de ativação para difusão na camada de martensita expandida pelo nitrogênio.

No trabalho de Mendes et. al. (2014) para o tratamento de nitretação por plasma do aço AISI 316L estimou-se uma energia de ativação para difusão de nitrogênio de $111,4 \text{ kJmol}^{-1}$, valor este que concorda com o apresentado por Menthe e Rie (1999) para a nitretação por plasma do AISI 304L (107 kJmol^{-1}). Bobadilla e Tschitschin (2015), por sua vez, determinaram os valores de energia de ativação para difusão do nitrogênio nas fases austenita e ferrita no aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205), encontrando os valores de 124 kJmol^{-1} na ferrita e 117 kJmol^{-1} na austenita.

Os valores de energia de ativação obtidos neste trabalho são mais próximos aos valores de energia de difusão do N na austenita. Encontrados na literatura sugerem que a camada nitretada é formada apenas de austenita expandida (o que será confirmado pelas medidas de DRX). Provavelmente a diferença de energia de ativação obtidas para a camada formada sobre os grãos austeníticos e ferríticos esteja associado ao diferente teor de Cr e Mo entre estas fases.

A maior energia de ativação para difusão na ferrita quando comparada a austenita segundo Bobadilla e Tschiptschin (2015), é associada à menor densidade atômica (menor fator de empacotamento atômico – FEA) da célula CCC quando comparada a célula CFC.

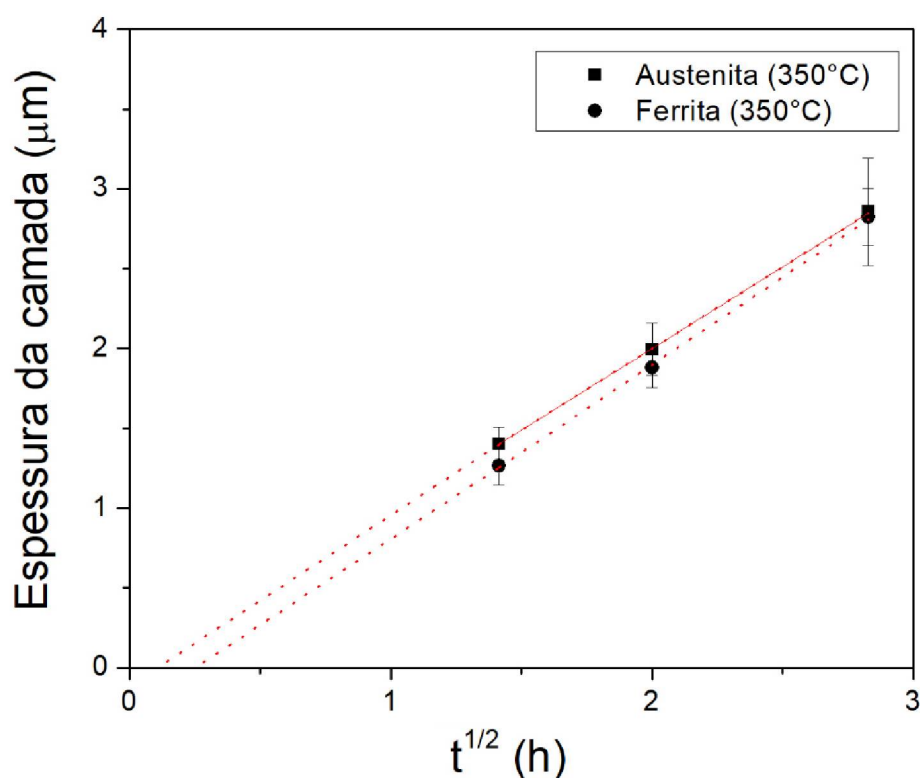
Ao se variar o tempo de tratamento, se o processo for limitado por difusão, pode-se esperar que a espessura da camada aumente proporcionalmente à raiz quadrada do tempo, o que pode ser confirmado através dos resultados apresentado na FIGURA 37. Geralmente, nos tratamentos de nitretação dos aços, uma relação linear é observada para a maioria das temperaturas de tratamentos (Cardoso et al., 2016), o que também foi verificada para a condição aqui avaliada (FIGURA 37). Isto, segundo os autores citados, confirma o domínio da difusão atômica sobre a formação da camada nitretada no aço SAF 2507. Entretanto, observa-se que as retas cruzam um ponto no eixo do tempo para valores maiores que zero, indicando que existe um tempo de incubação para iniciar o crescimento da camada nitretada.

Ainda pela análise da FIGURA 37, se verifica um intervalo pequeno de diferença entre o tempo de incubação para o crescimento da camada sobre a austenita em relação à ferrita. O maior tempo de incubação observado para a formação da camada sobre os grãos ferríticos estaria possivelmente relacionada com a necessidade de se nuclear uma camada de austenita expandida sobre estes grãos.

A partir dos dados apresentados na FIGURA 37 é possível calcular o coeficiente de difusão aparente do nitrogênio (D) nos grãos ferríticos e austeníticos do aço SAF 2507, considerando que a espessura da camada nitretada (d) é proporcional à raiz quadrada do produto entre D e tempo de tratamento (t). Os valores estimados, com base no procedimento de cálculo descrito por Zimmermann (2014), foram de 1,02 e 1,09 $\mu\text{m}^2 \text{h}^{-1/2}$ na austenita e ferrita, respectivamente.

Comparando estes valores com os obtidos por Bobadilla e Tschiptschin (2015) na nitretação por plasma do aço SAF 2205 a 350 °C (1,00 e 0,98 $\mu\text{m}^2 \text{h}^{-1/2}$, nesta ordem, para os grãos austeníticos e ferríticos), e com aqueles reportados na literatura para difusão do nitrogênio na austenita (MARTINAVIČIUS et al., 2012), é possível concluir que os valores de D encontrados neste estudo correspondem ao coeficiente de difusão aparente do nitrogênio na austenita. Esse resultado corrobora a afirmação feita anteriormente de que tanto a camada tratada formada sobre a austenita como aquela formada sobre a ferrita são compostas por austenita expandida.

FIGURA 37. EVOLUÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE NITRETAÇÃO.

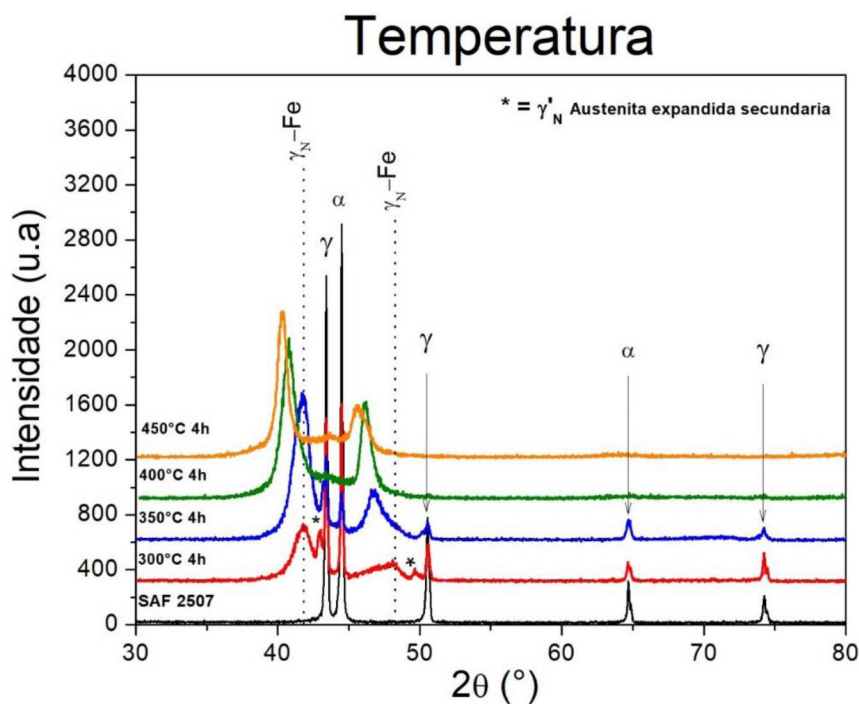


FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

4.3 ANÁLISE DE DIFRATROMETRIA DE RAIOS X (DRX)

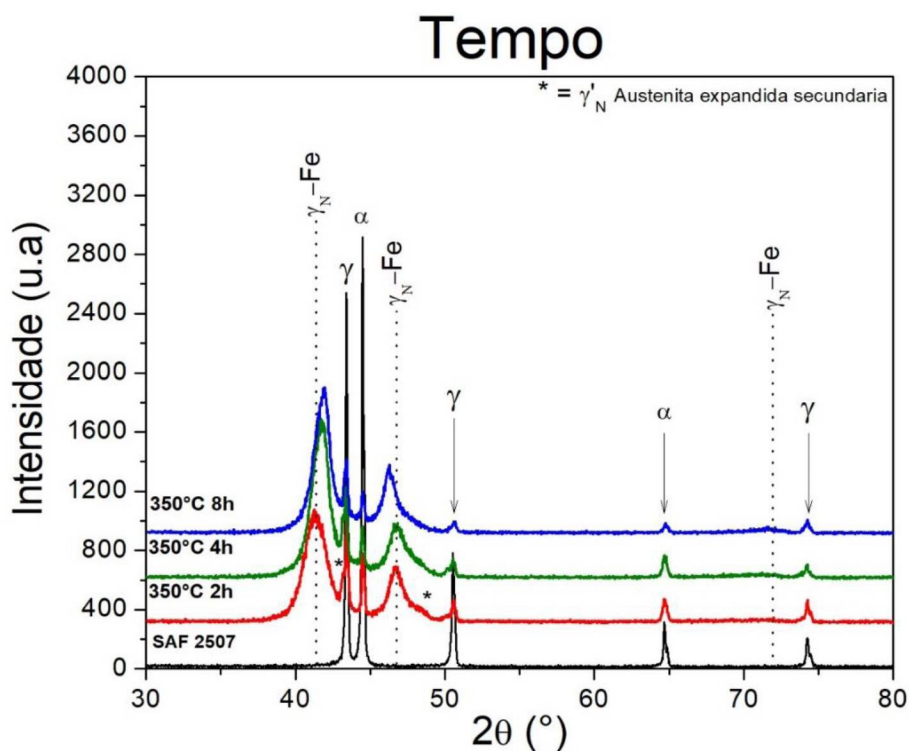
Os padrões de difração de raios X de uma amostra sem tratamento e das amostras nitretadas, com verredura realizada no intervalo θ - 2θ de 30 à 120°, são apresentados nas FIGURA 38 e FIGURA 39, para as diferentes condições de temperatura e tempos de tratamentos estudadas, respectivamente.

FIGURA 38. PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA A DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE 4 h. UM PADRÃO PARA A AMOSTRA SEM TRATAMENTO É IGUALMENTE APRESENTADO.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

FIGURA 39. PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS NITRETADAS POR PLASMA A 350°C PARA TEMPOS DE 2, 4 E 8 h. UM PADRÃO PARA A AMOSTRA SEM TRATAMENTO É IGUALMENTE APRESENTADAS.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

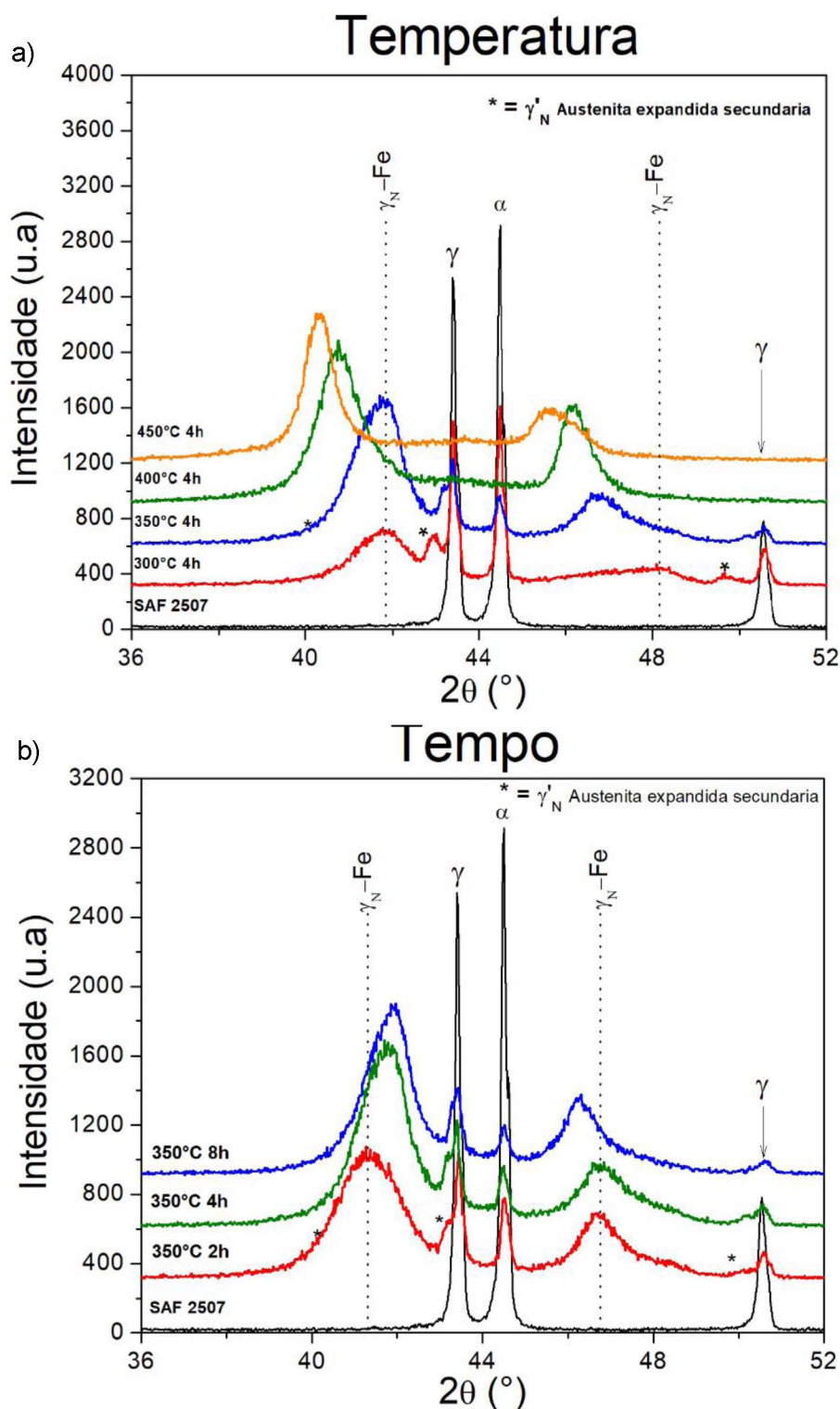
Os difratogramas mostraram que a aplicação da nitretação por plasma promove a formação da austenita expandida na superfície das amostras tratadas. Para os casos onde a camada é suficientemente espessa, esta é a única fase observada, indicando que o tratamento do aço inoxidável super duplex resultou em uma camada nitretada monofásica (composta somente pela fase γ_N) e livre de precipitados. Isto está de acordo com o observado por alguns autores na nitretação de aços inoxidáveis duplex, conforme discutido anteriormente (BIEŁAWSKI et al. (2006); BLAWERT et al. (1999); MESA et al. (2010); NAGATSUKA et al. (2010).

É importante notar que todos os picos referentes a fase austenita expandida apresentam as seguintes características: assimetria devido ao gradiente de concentração (com consequente gradiente de parâmetro de rede); intensidades reduzidas e alargamento, que se deve à tensão residual na rede cristalina; e deslocamento para ângulos 2θ menores, indicando a expansão do reticulado cristalino pela inserção de átomos de nitrogênio. Na maioria dos casos estudados encontrado na literatura, a camada nitretada formada sobre o aço SAF 2507 é suficientemente fina para permitir a detecção do substrato (feixe de DRX atravessa a camada nitretada revelando o núcleo do material).

Resultado similar é apresentado nos trabalhos de Blawert et al. (1999), Mesa et al. (2010), Nagatsuka et al. (2010) e Tschiptschin et al. (2017) nos quais os autores afirmam que os picos localizados na posição "correta" são atribuídos às reflexões do substrato austenítico e ferrítico; enquanto os picos deslocados para ângulos de difração menores são atribuídos à fase austenita expandida pelo nitrogênio, que forma a camada tratada.

Na FIGURA 40 é apresentada uma aplicação dos padrões de DRX das FIGURA 38 e FIGURA 39, na região dos picos de maior intensidade. Nesta figura fica clara a assimetria dos picos da austenita expandida, indicando que gradientes de nitrogênio estão presentes na camada de γ_N . Observa-se também que a posição destes picos é dependente da condição de tratamento empregada, neste sentido, temperaturas de tratamento maiores promovem um maior deslocamento para ângulos menores dos picos referentes a fase γ_N .

FIGURA 40. AMPLIAÇÃO DA FIGURA 38 E 39 NA REGIÃO DOS PRINCIPAIS PICOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Tendo em vista que o nitrogênio constitui um forte elemento gamagêneo, verifica-se que este exerce um importante efeito como elemento estabilizador da austenita nas diferentes condições de processamento estudadas neste trabalho.

Através dos difratogramas apresentados na FIGURA 40, uma análise com base nas intensidades dos picos originais da austenita e ferrita pode adicionalmente ser realizada, verificando-se que tanto para a temperatura (FIGURA 40 a) quanto para o tempo (FIGURA 40 b) a redução da intensidade dos picos de ferrita evidenciam uma maior transformação por parte desta fase quando comparada a austenita. Esse comportamento é atribuído à transformação da ferrita em austenita quando seu teor de nitrogênio excede o valor do limite de solubilidade (CHEN E YANG, 2002)

Ao analisar os espectros de DRX é possível verificar a existência de um pico de menor intensidade junto aos picos da fase γ original, o qual supõem-se que corresponda à austenita expandida secundária γ'_N . Esta fase, possivelmente, constitui a austenita recém-formada pela transformação da ferrita em virtude da sua saturação por nitrogênio.

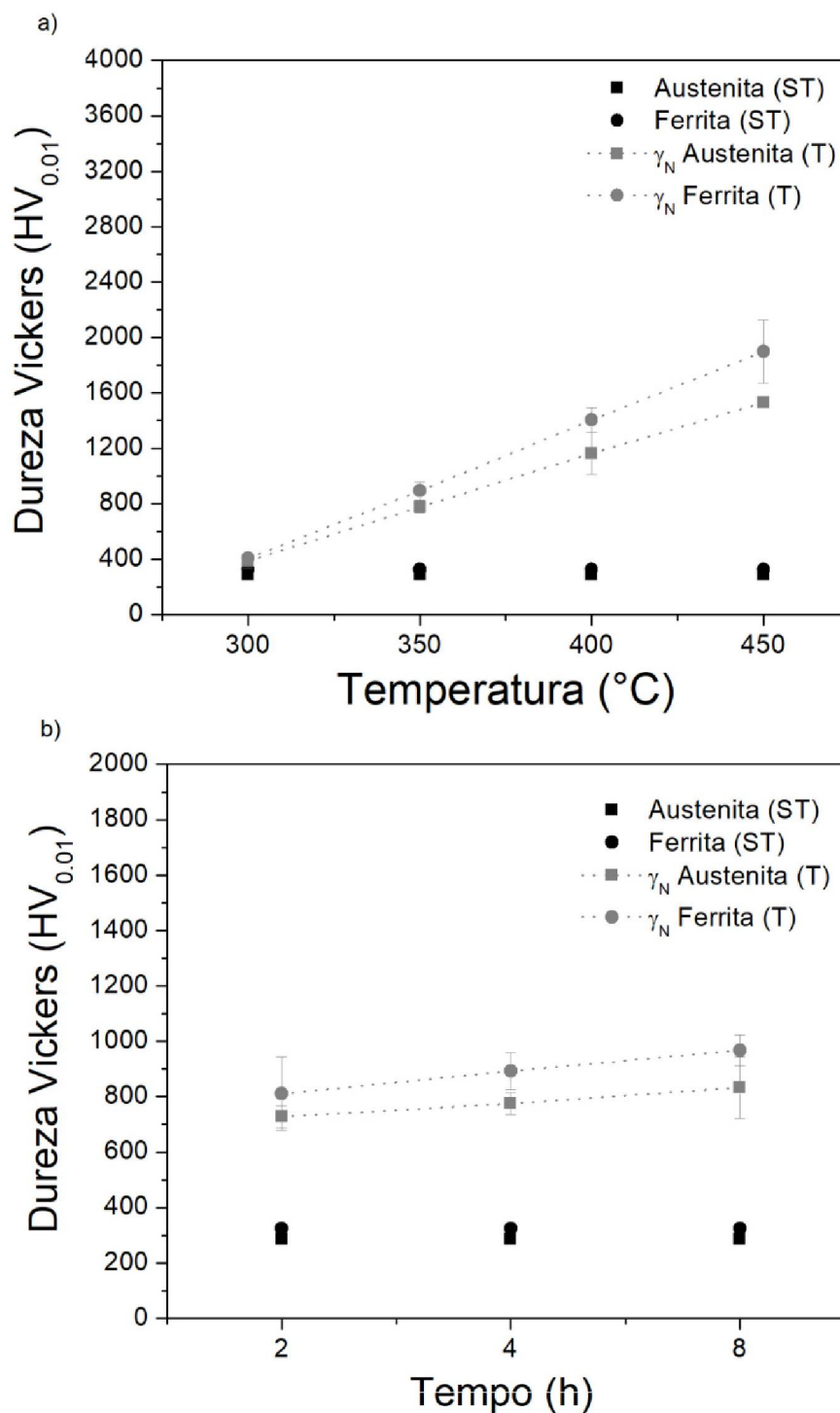
4.4 ENDURECIMENTO SUPERFICIAL DEVIDO À CAMADA NITRETADA

Os resultados da caracterização por difratometria de raios X apresentados anteriormente confirmaram a formação de uma camada nitretada constituída por uma única fase, a austenita expandida por nitrogênio (γ_N), a qual é formada tanto na superfície dos grãos austeníticos quanto dos grãos ferríticos.

Na FIGURA 41 são apresentados os valores de dureza da camada tratada obtidos nas regiões em que esta é formada sobre os grãos austeníticos e ferríticos. Observa-se que a dureza da superfície tratada aumenta com a temperatura e tempo de tratamento, e que a dureza da camada formada sobre os grãos ferríticos é, em média, maior. Este resultado possivelmente está associado ao maior teor de Cr nestes grãos. Os valores máximos de dureza obtidos foram de $1530 \pm 24 \text{ HV}_{0.01}$ e $1899 \pm 227 \text{ HV}_{0.01}$ nas fases austenita e ferrita, respectivamente, os quais foram medidos nas amostras tratadas a 450°C por 4 h.

Valor similar a estes foi relatado por Oliveira et al. (2018) ao nitretar o aço SAF 2507 a 401°C por 3 h ($\sim 1500 \text{ HV}$). Segundo Tschiptschin et. al. (2017), a elevada supersaturação por N e a consequente formação de tensões residuais compressivas geradas pela expansão do reticulado cristalino, promovem o efeito de endurecimento da austenita expandida, a qual é tanto maior quanto maior for a temperatura e tempo de nitretação.

FIGURA 41. MICRODUREZA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DO SAF 2507 SEM TRATAMENTO (ST) E NITRETADAS (T) POR PLASMA NAS DIFERENTES TEMPERATURAS (a) E TEMPOS (b).



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

O aumento da dureza da superfície tratada pode ser atribuído tanto ao acréscimo do teor de nitrogênio retido em solução sólida, quanto à maior espessura da camada nitretada, uma vez que, considerando a espessura das camadas obtidas, para condições de tratamentos em tempos curtos e temperaturas baixas, a profundidade de indentação é comparável à espessura da camada nitretada. Na sequência a TABELA 6 mostra os valores de profundidade de indentação.

TABELA 6. VALORES DE PROFUNDIDADE DE INDENTAÇÃO E ESPESSURA DA CAMADA.

Condições	Dureza da camada (Austenita)	Dureza da camada (Ferrita)	Média da Dureza HV	Profundidade média da indentação (μm)	Média da Espessura da camada (μm)
300 °C 4h	385	406	395 ± 14	1,38	0,71 ± 0,05
350 °C 2h	727	811	769 ± 59	0,99	1,33 ± 0,09
350 °C 4h	775	893	834 ± 83	0,95	1,93 ± 0,08
350 °C 8h	833	968	900 ± 95	0,91	2,84 ± 0,02
400 °C 4h	1163	1404	1283 ± 170	0,76	4,41 ± 0,03
450 °C 4h	1530	1899	1714 ± 260	0,66	9,21 ± 0,06

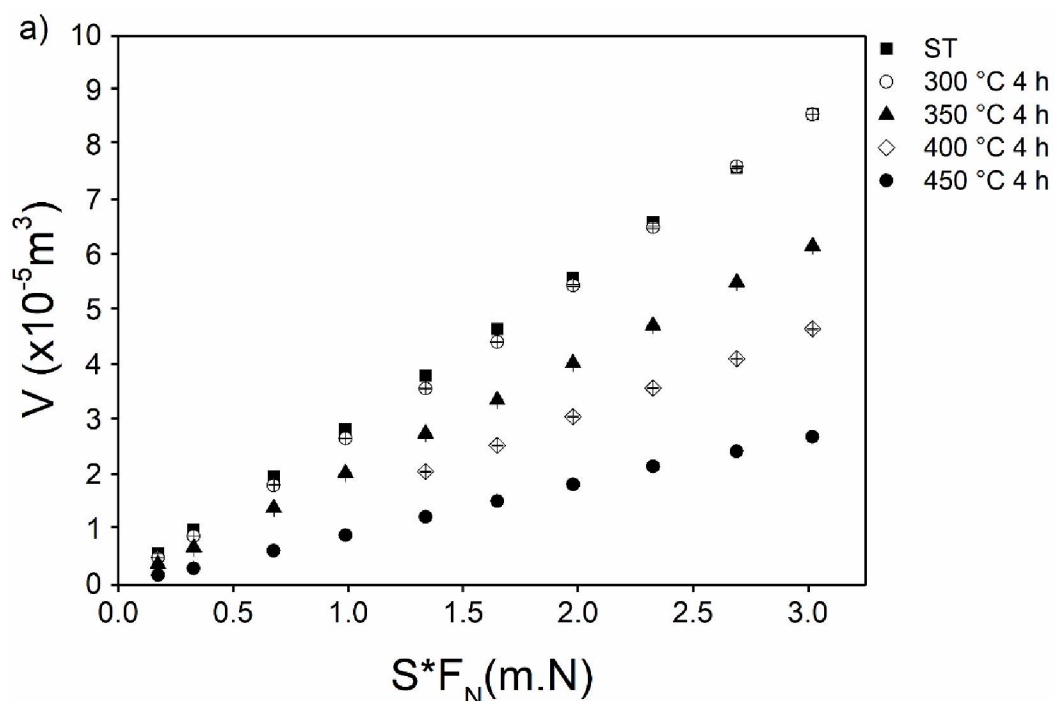
Durante a aplicação da carga máxima a profundidade máxima da indentação variou entre 0,66 a 1,38 μm, ou seja, apenas a indentação do tratamento a 300 °C ultrapassou a camada e atingiu o substrato as outras não chegaram a ultrapassar a camada. Entretanto, para os ensaios realizados sobre a superfície nitretada a profundidade da indentação não deve ultrapassar 10 – 20% da espessura da camada, isso só ocorreu para as condição de 400 - 450 °C, ou seja, para as outras condições o substrato pode ter afetado o comportamento nos ensaios de indentação. Desta forma, a espessura da camada tem influencia direta na variação da dureza da camada nitretada.

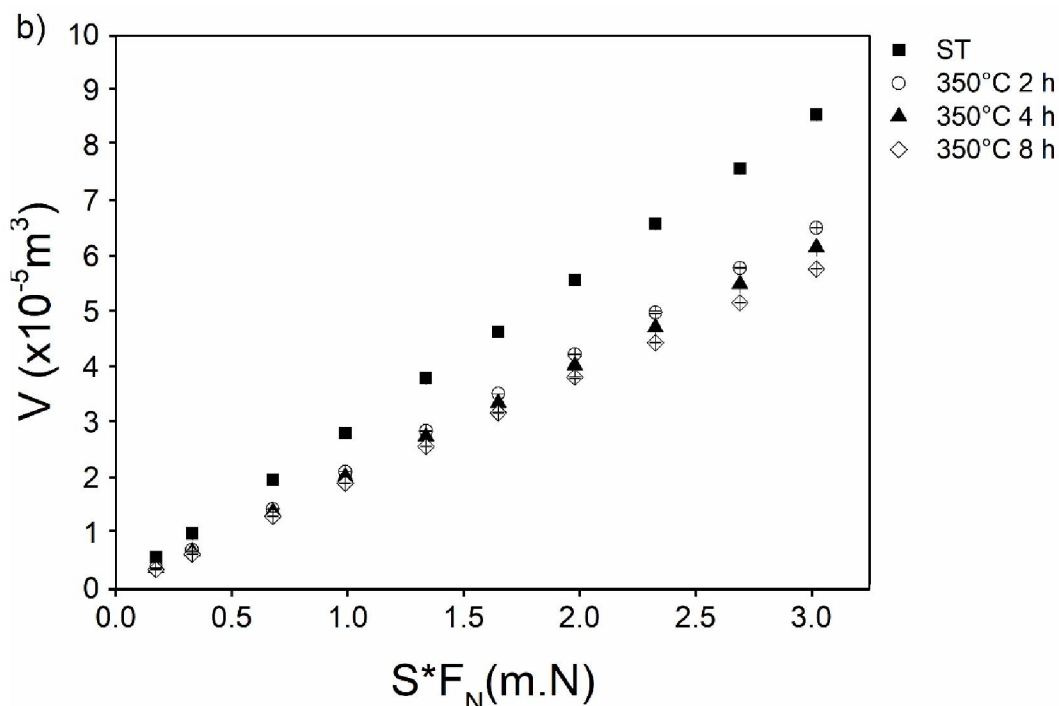
4.5 COMPORTAMENTO AO DESGASTE MICROABRASIVO

A evolução do volume de desgaste (V) em função do produto entre a distância de rolamento (S) e a carga aplicada (F_N) para as amostras tratadas (T) nas diferentes condições estudadas neste trabalho, juntamente com os dados da amostra sem tratamento (ST), é apresentada na FIGURA 42.

Verifica-se que o volume de desgaste aumenta linearmente com o produto $S \cdot F_N$, e sofre decréscimo com o aumento da temperatura (FIGURA 42 a) e do tempo (FIGURA 42 b) de nitretação. A relação linear entre V e $S \cdot F_N$ está de acordo com a eq. 12 (RUTHERFORD E HUTCHINGS, 1996), e o decréscimo de V com o aumento da temperatura e tempo de nitretação está vinculado ao aumento da dureza evidenciado na FIGURA 41.

FIGURA 42. EVOLUÇÃO DO VOLUME DE DESGASTE (V) EM FUNÇÃO DO PRODUTO ENTRE A DISTÂNCIA DE ROLAMENTO (S) E A CARGA APLICADA (F_N) PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS VARIANDO (a) TEMPERATURA E (b) TEMPO.

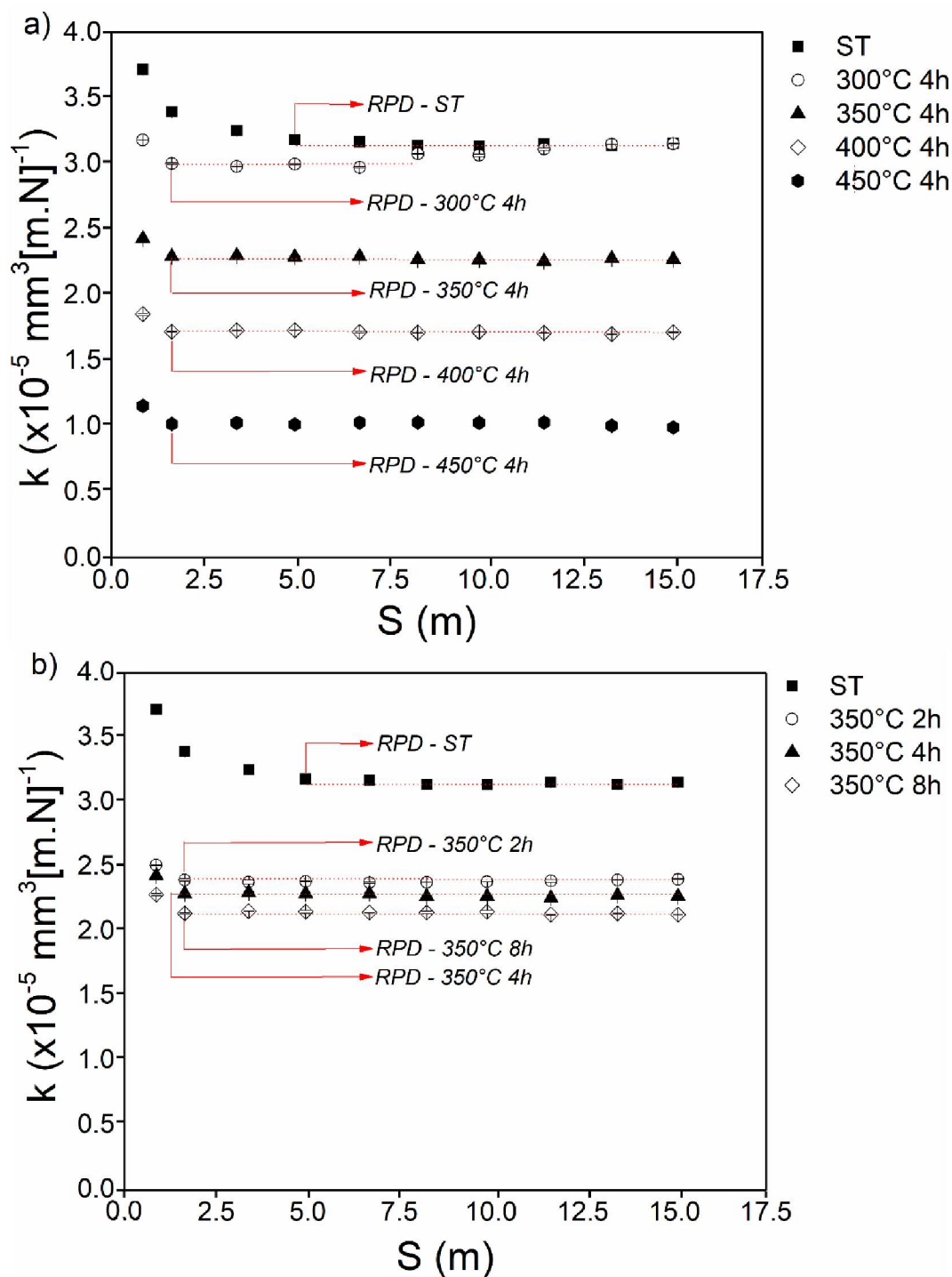




FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Nos ensaios de desgaste microabrasivos por esfera rotativa livre, o regime permante de desgaste (RPD) é alcançado quando o coeficiente de desgaste abrasivo (k) torna-se constante com a distância de rolamento (S) (TREZONA et al., 1999). Neste contexto, a FIGURA 46 mostra a variação de k com d para as amostras tratadas variando-se a temperatura (FIGURA 46 a) e tempo de nitretação (FIGURA 46 b). Verifica-se que para todas as amostras nitretadas o RPD é alcançado à uma distância de rolamento de 0,86 m, ao passo que, para a amostra sem tratamento, este é atingido após 4,94 m. Conforme mencionado por Cozza (2006), não há uma distância de rolamento fixa para obtenção do RPD, uma vez que, esta depende das características do tribossistema. Sabe-se que a introdução de nitrogênio em solução sólida promove um aumento nos valores das tensões residuais compressivas no reticulado cristalino. De acordo com Onate et al. (1990), estas tensões residuais compressivas anulam parcialmente as tensões trativas produzidas pelo atrito durante o contato entre os elementos do tribossistema. Com base nisso, supõem-se que a maior distância necessária para alcançar o RPD no caso da amostra sem tratamento esteja vinculada a sua menor dureza.

FIGURA 43. EVOLUÇÃO DO COEFICIENTE DE DESGASTE ABRASIVO (k) EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DE ROLAMENTO (S) PARA AS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO (ST) E NITRETADAS VARIANDO (a) TEMPERATURA E (b) TEMPO.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

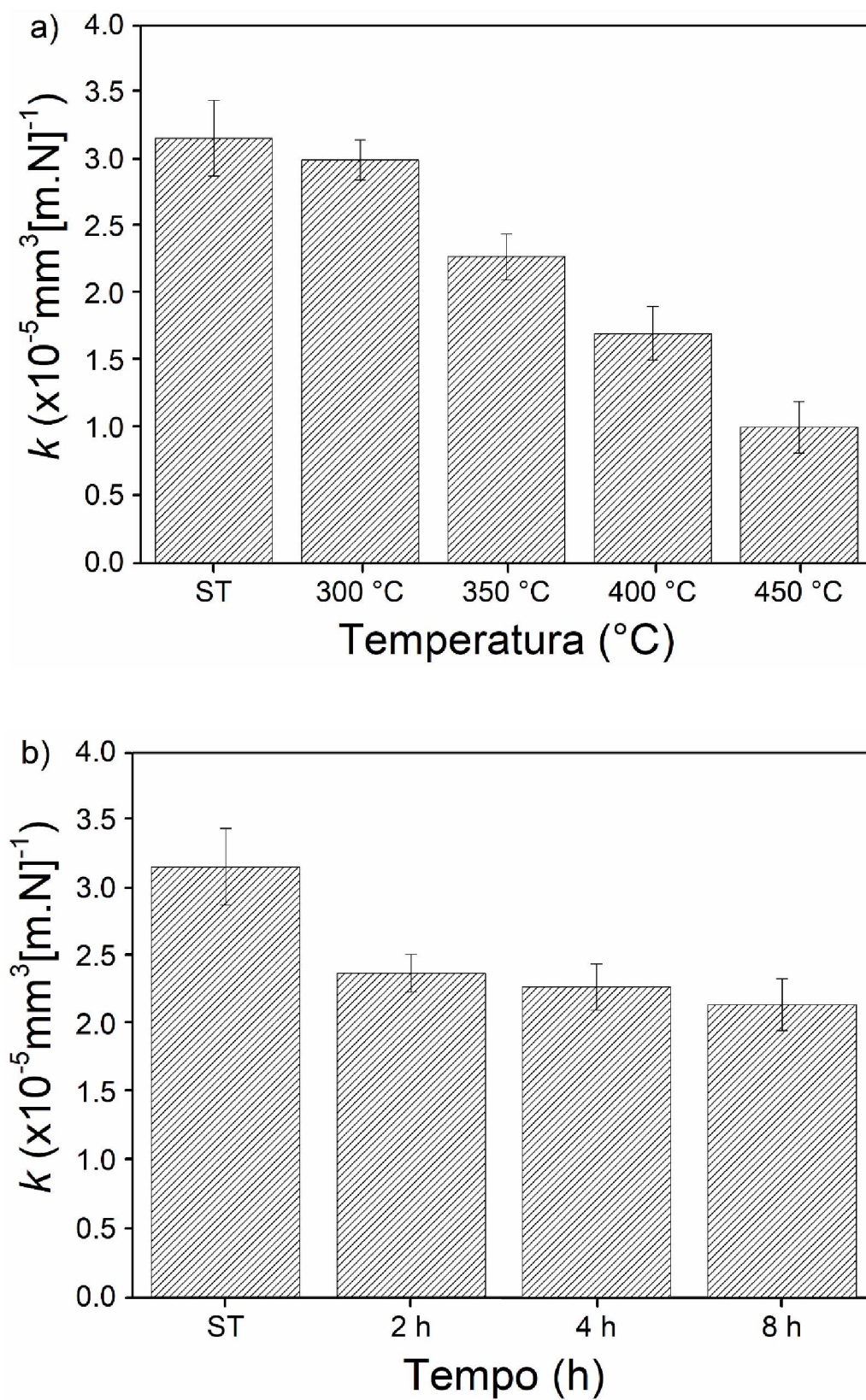
Na FIGURA 44 é apresentada a variação do coeficiente de desgaste abrasivo no RPD em função da temperatura (FIGURA 44 a) e do tempo (FIGURA 44 b) de nitretação. Os valores de k foram determinados a partir dos dados apresentados na FIGURA 43, considerando-se o alcance do RPD.

Para fins de comparação, foi incluído os valores de k para a amostra sem tratamento. É possível verificar que os valores k diminuíram consideravelmente após aplicação da nitretação nas temperaturas de 350, 400 e 450 °C. Foram calculados valores médios de redução da ordem de 28, 46 e 68% respectivamente, em comparação a amostra sem tratamento (ST), ao passo que a amostra nitretada a 300 °C apresentou redução de 5,4%. No que se refere à evolução de k com o tempo de tratamento, é possível identificar que a redução foi significativa confrontando-se os valores das amostras tratadas com a amostra ST (25, 28 e 32% para as amostras nitretadas por 2, 4 e 8 h, respectivamente), porém, não houve grande variação de k com o aumento do tempo de tratamento no intervalo entre 2 a 8 h³.

O aumento na resistência ao desgaste com o acréscimo da temperatura e tempo de nitretação, evidenciado pela redução do coeficiente de desgaste abrasivo, está relacionado ao incremento do teor de nitrogênio retido em solução sólida na superfície do material tratado (o qual é tanto maior quanto maior forem a temperatura e o tempo de tratamento), com consequente aumento da dureza da camada nitretada. Conforme evidenciado pelos autores KIM et al., 2003; KIRCHGABNER et al., 2008; PELIZZARRI et al., 2005; PELLIZZARI et al., 2009, o comportamento tribológico é fortemente afetado pela dureza do material. Segundo Pelizzarri et al. (2005) uma elevada dureza associada à uma alta tenacidade reduz a contribuição do abrasivo sobre o desgaste do material, uma vez que, promovem uma maior capacidade deste resistir aos carregamentos gerados pelo conjunto contra-corpo/abrasivo. No caso dos materiais tratados termoquimicamente por plasma, além de elevada dureza a espessura da camada tratada também exerce efeito sobre o comportamento tribológico, sendo que uma maior resistência ao desgaste é verificada quanto maior for a sua extensão, conforme reportado na literatura (CASTRO et al., 2010; LEITE et al., 2010).

³ Destaca-se aqui que, tendo em vista a eq. 12, é possível calcular o valor de k através do coeficiente angular da reta gerada pela plotagem dos pontos de V vs. $S \cdot F_N$ (FIGURA 42). Os valores obtidos através deste procedimento são análogos àqueles determinados a partir da FIGURA 43.

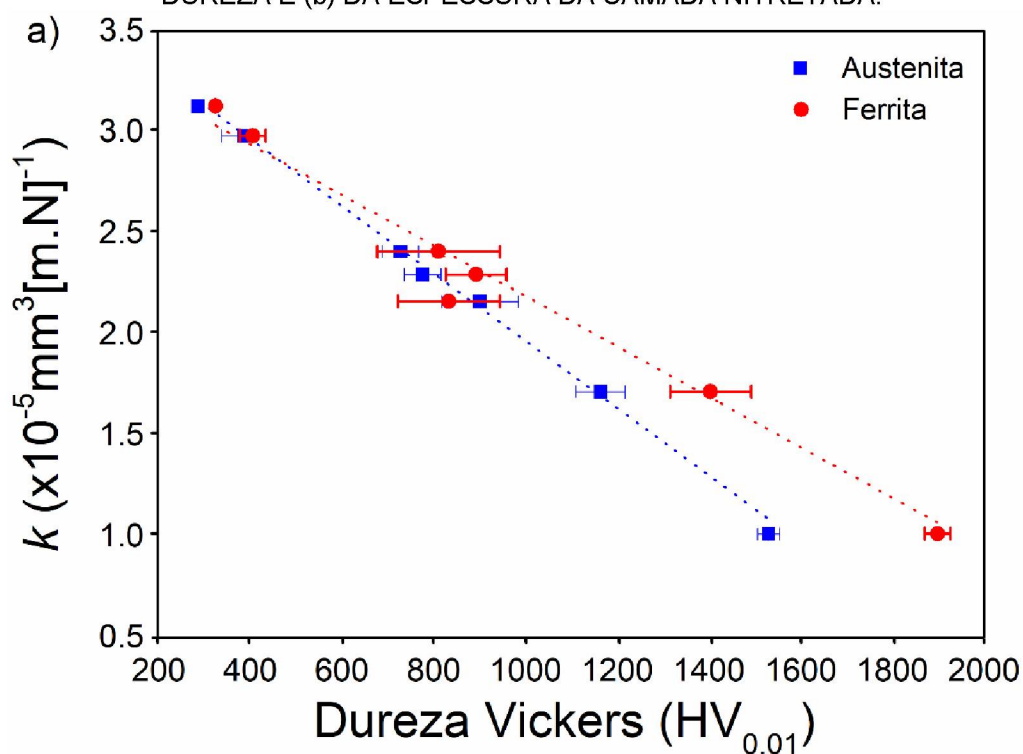
FIGURA 44. COEFICIENTE DE DESGASTE ABRASIVO (k) NO RPD EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA (a) E TEMPO (b) DE NITRETAÇÃO.

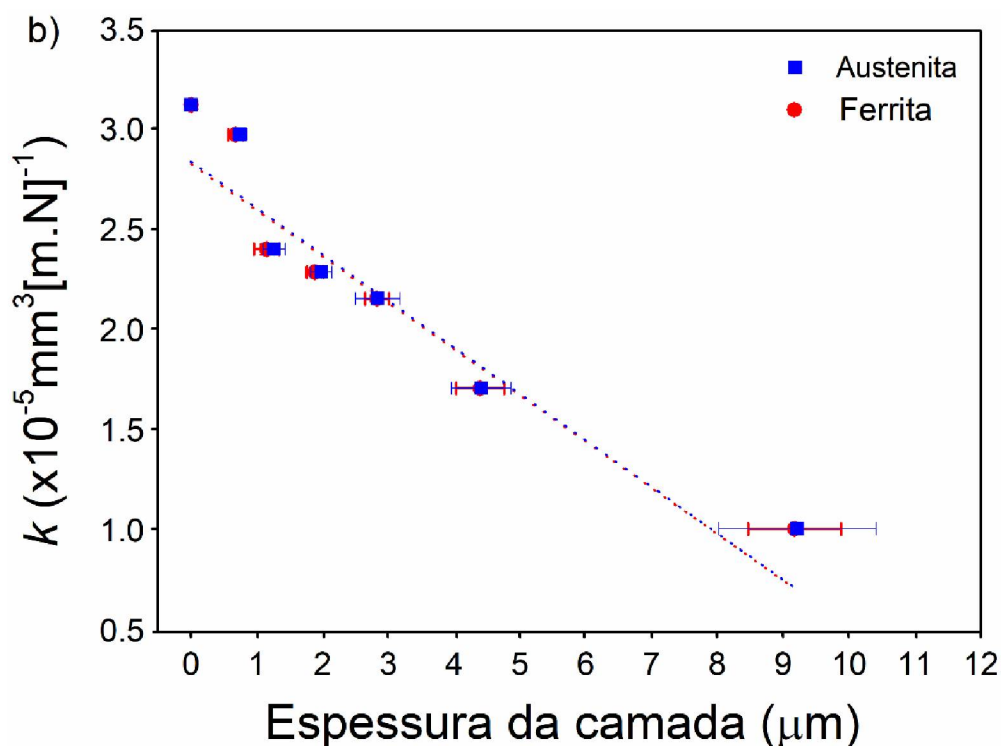


FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Com base no exposto, a FIGURA 45 ilustrada a variação do coeficiente de desgaste abrasivo com a dureza (FIGURA 45 a) e espessura da camada nitretada (FIGURA 45 b). Com base nestas, é possível verificar que há uma relação aproximadamente linear entre a dureza e espessura da camada nitretada com o seu coeficiente de desgaste abrasivo. O acréscimo da resistência ao desgaste abrasivo com a dureza pode ser creditado à maior energia necessária para promover a remoção de material da superfície do corpo pelo abrasivo, quanto maior for a dureza do primeiro (MURRAY et al., 1982). O acréscimo da resistência ao desgaste abrasivo com a espessura da camada tratada, é justificado considerando-se que esta apresenta uma maior dureza quanto maior for a sua extensão (maiores espessuras são obtidas empregando-se maiores temperaturas e tempos de tratamento, os quais geram maiores coeficientes de difusão e fluxos difusivos, promovendo a introdução de uma quantidade superior de elementos intersticiais na superfície do material tratado).

FIGURA 45. VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DESGASTE ABRASIVO (k) EM FUNÇÃO (a) DA DUREZA E (b) DA ESPESSURA DA CAMADA NITRETADA.



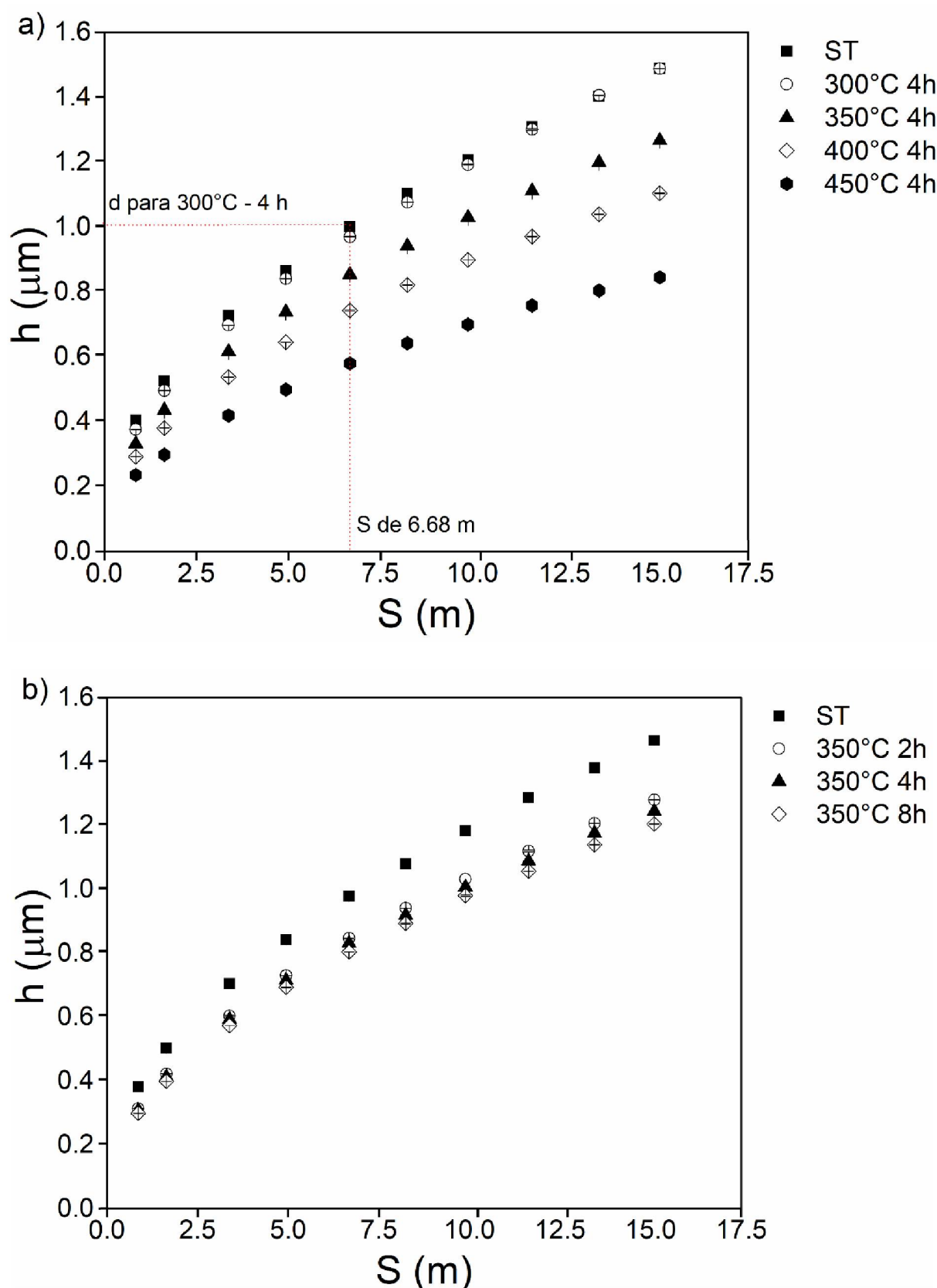


FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Tendo em vista o efeito da espessura da camada sobre k (FIGURA 45 b), na FIGURA 46 é listada a evolução da profundidade da cratera de desgaste (h) com a distância de rolamento (S). Para todos os casos, com exceção da amostra nitretada a 300 °C por 4 h, a profundidade da cratera de desgaste gerada é inferior a espessura da camada nitretada. Esse resultado comprova que os valores de k apresentados na FIGURA 44 correspondem efetivamente aos valores de coeficiente de desgaste abrasivo da camada de γ_N , ratificando o efeito benéfico da maior saturação desta por nitrogênio sobre o seu comportamento tribológico.

Uma análise minuciosa da evolução do coeficiente de desgaste abrasivo com a distância de deslizamento para a amostra nitretada a 300 °C por 4 h (apresentada anteriormente na FIGURA 43 a) revela que após uma distância de rolamento superior a 6,68 m (h superior a 1,0 μm), o valor de k iguala-se ao do material sem tratamento. Da FIGURA 35 verifica-se que a espessura da camada nitretada obtida nesta condição (vide valor sobreposto na FIGURA 46 (a), é da ordem do valor de h obtido para a distância de rolamento de 6,68 m.

FIGURA 46. EVOLUÇÃO DA PROFUNDIDADE DA CRATERA DE DESGASTE (h) EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DE ROLAMENTO (S) PARA AS AMOSTRAS NITRETADAS VARIANDO (a) TEMPERATURA E (b) TEMPO.



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019).

Conforme reportado por alguns autores (ADACHI; HUTCHINGS, 2003; TREZONA et al. 1999), e explanado anteriormente no tópico 2.3, os micromecanismos de remoção de material nos ensaios microabrasivos são determinados pelo movimento das partículas abrasivas na interface entre o corpo e contra-corpo, o qual poderá ser de rolamento (abrasão por três corpos) ou deslizamento (abrasão por dois corpos). A ocorrência de um ou de outro (ou de ambos) está relacionada às propriedades mecânicas do conjunto corpo/contracorpo, características das partículas (forma, tamanho e fração volumétrica na suspensão) e carga aplicada. Na abrasão por três corpos, as partículas estão livres para rolar na interface corpo/contracorpo, levando a uma deformação localizada na superfície desgastada a qual gera marcas semelhantes à microindentação. Condições tribológicas que impõem uma elevada carga sobre as partículas abrasivas, promove o deslizamento destas na interface corpo/contracorpo, o qual gera o microcorte e microsulcamento na superfície desgastada (abrasão por dois corpos). Dependendo das condições tribológicas impostas no teste de micro abrasão, um modo misto de abrasão por dois e três corpos pode ocorrer (COZZA, 2014).

Tendo em vista o exposto, neste trabalho os micromecanismos de desgaste foram investigados através de análise de MEV das crateras desgastadas (FIGURA 47). Estas imagens mostram que o modo de desgaste atuante nos ensaios aqui realizados corresponde à abrasão por dois corpos (microsulcamento – *micro-ploughing*, e microcorte – *micro-cutting*). Não é possível visualizar nas fotomicrografias apresentadas na FIGURA 47, pelo menos para a amplificação adotada, a ocorrência das marcas de microindentação que caracterizam a ocorrência do desgaste por três corpos (microrolamento).

Verifica-se também a ocorrência de delaminação para as condições ST e 300 °C-4 h. Como estas condições correspondem àquelas que apresentam menor dureza, supõem-se que a delaminação tenha ocorrido a partir de microtrincas geradas pelo encruamento da superfície da cratera de desgaste. Igualmente, é possível identificar a ocorrência de ancoramento de abrasivo sobre os sulcos para as referidas condições. Esse fenômeno provavelmente está relacionado à baixa dureza do corpo, a qual permite a indentação do abrasivo sob a carga aplicada no ensaio.

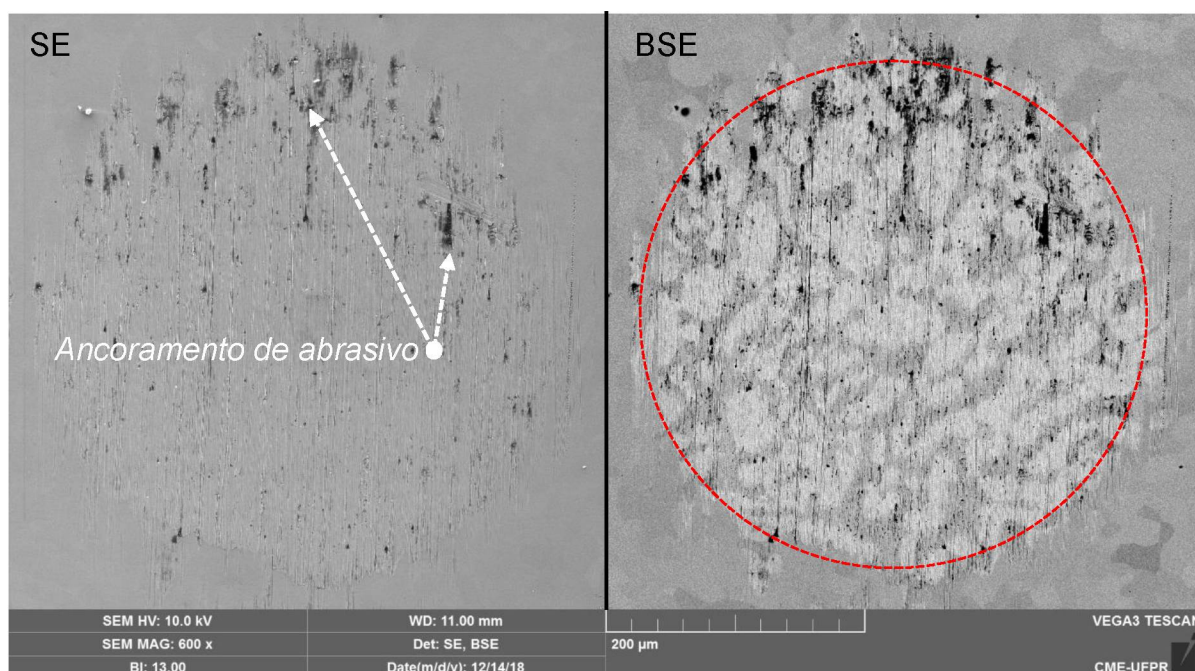
Para as amostras nitretadas a 350 °C 8 h (maior tempo), 400 °C 4 h e 450 °C 4 h (maiores temperaturas) verifica-se a ocorrência de uma possível “texturização” (relevo da superfície tratada.)

Acredita-se que as marcas em relevo observadas sejam causadas pela expansão promovida pela supersaturação por nitrogênio do reticulado cristalino (a qual é tanto maior quanto maiores as temperaturas e tempo de tratamento).

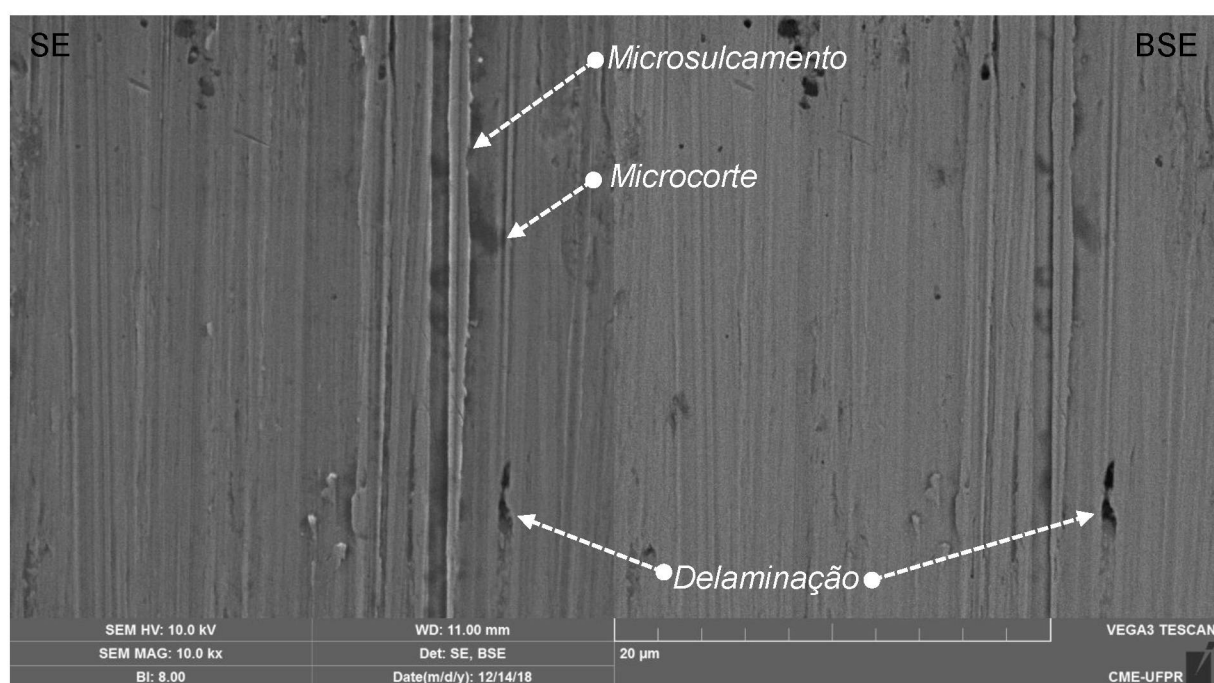
FIGURA 47. MORFOLOGIA DO CENTRO DAS CRATERAS DE DESGASTE OBTIDAS PARA AS AMOSTRAS: (a) ST, (b) 300 °C - 4 h, (c) 350 °C - 2 h, (d) 350 °C 4 h; (e) 350 °C - 8 h; (f) 400 °C - 4 h e (g) 450 °C - 4 h. DISTÂNCIA DE ROLAMENTO DE 15.1 m.

a) ST

Impressão da calota esférica

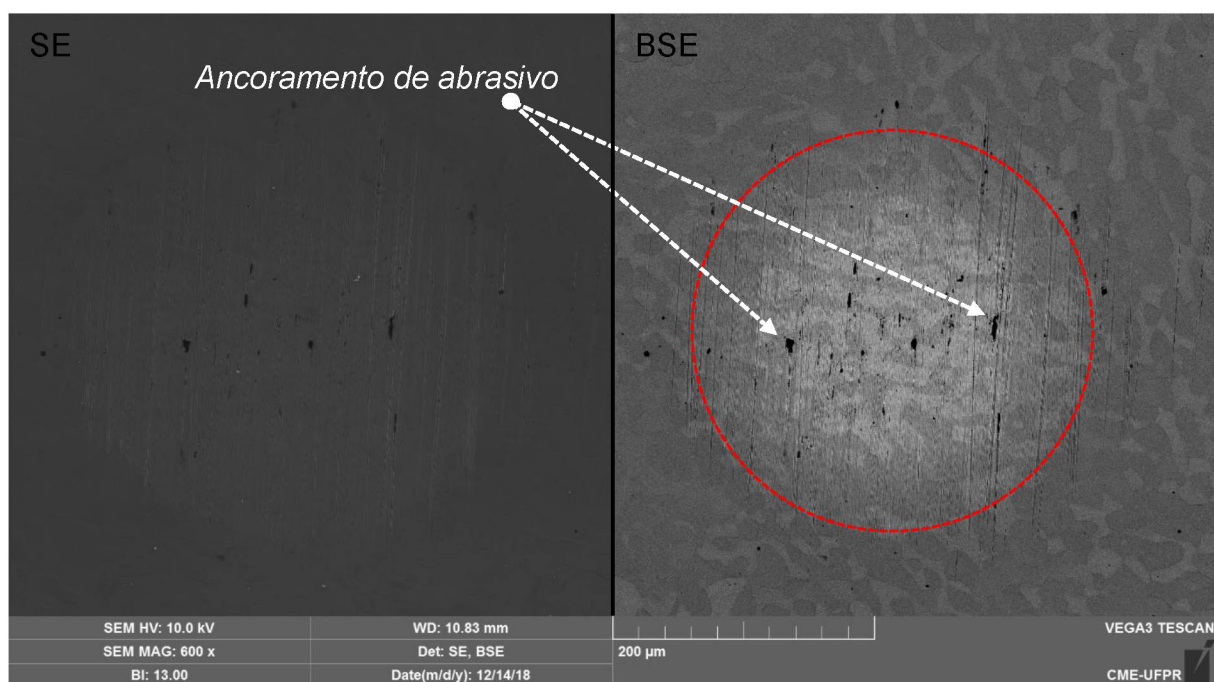


Região central da cratera de desgaste

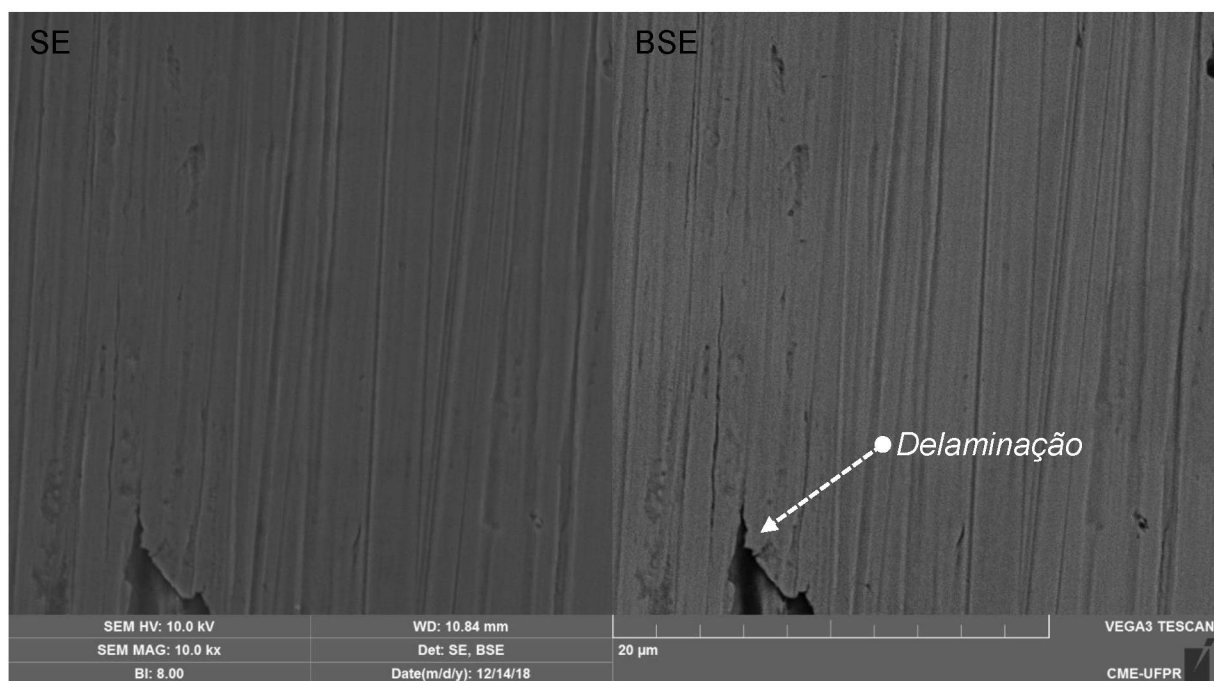


b) 300 °C - 4 h

Impressão da calota esférica

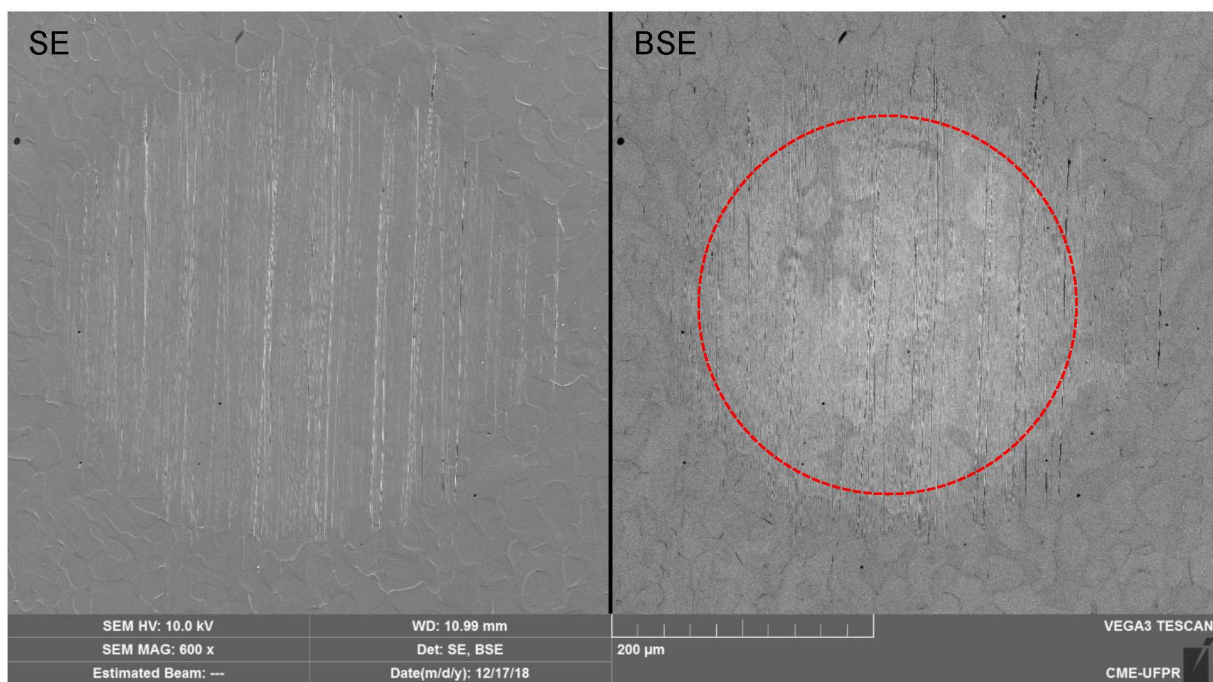


Região central da cratera de desgaste

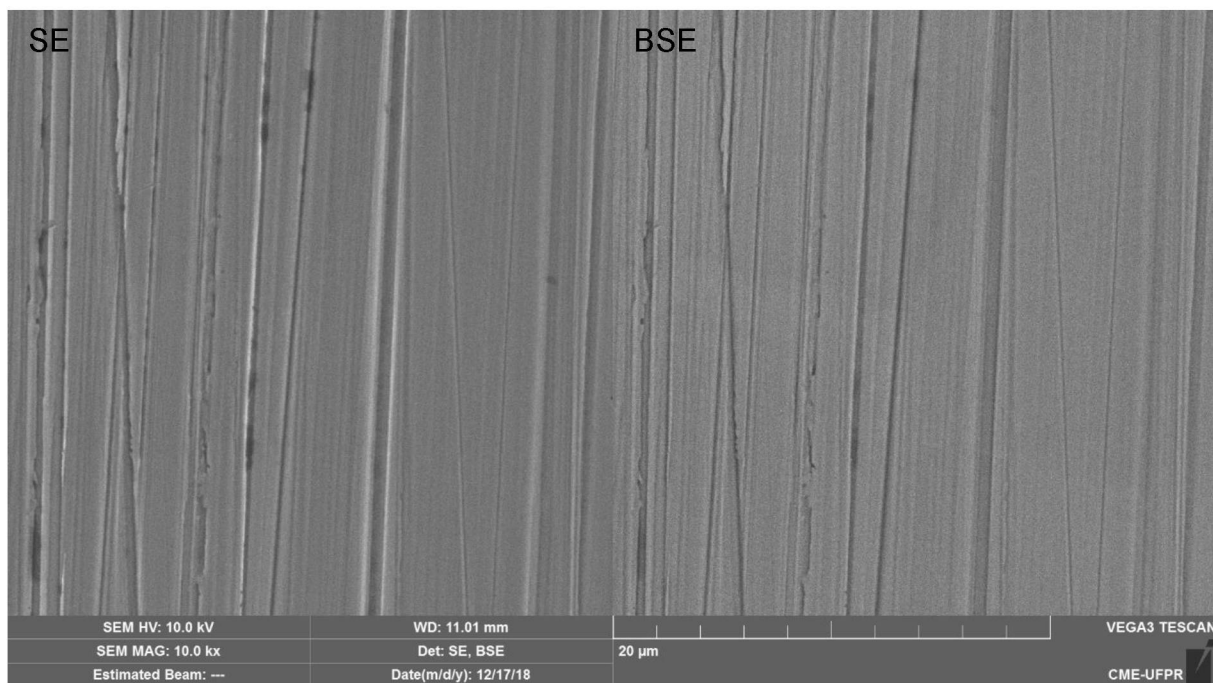


c) 350 °C - 2 h

Impressão da calota esférica

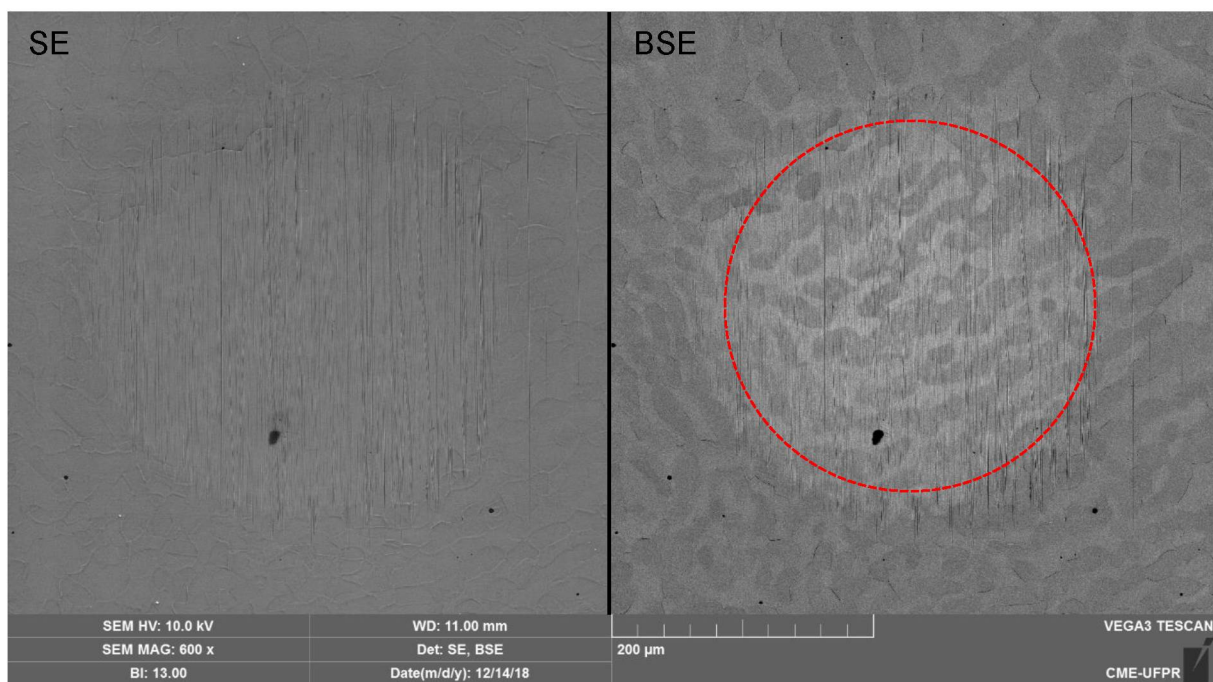


Região central da cratera de desgaste

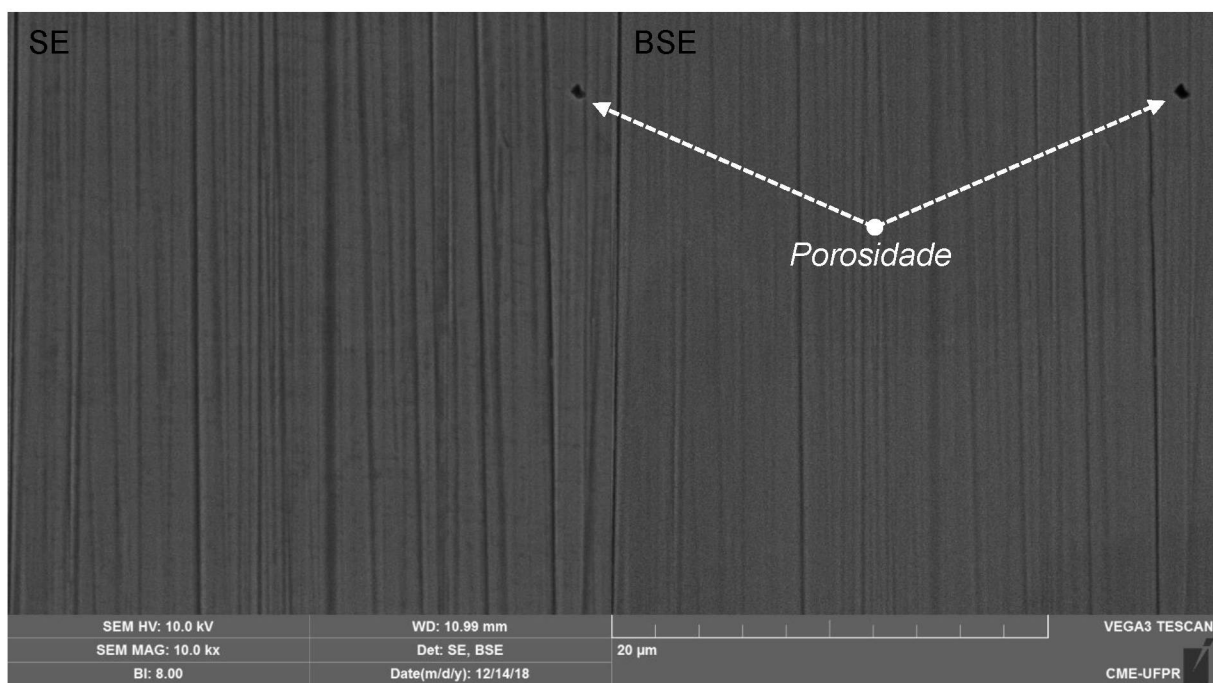


d) 350 °C 4 h

Impressão da calota esférica

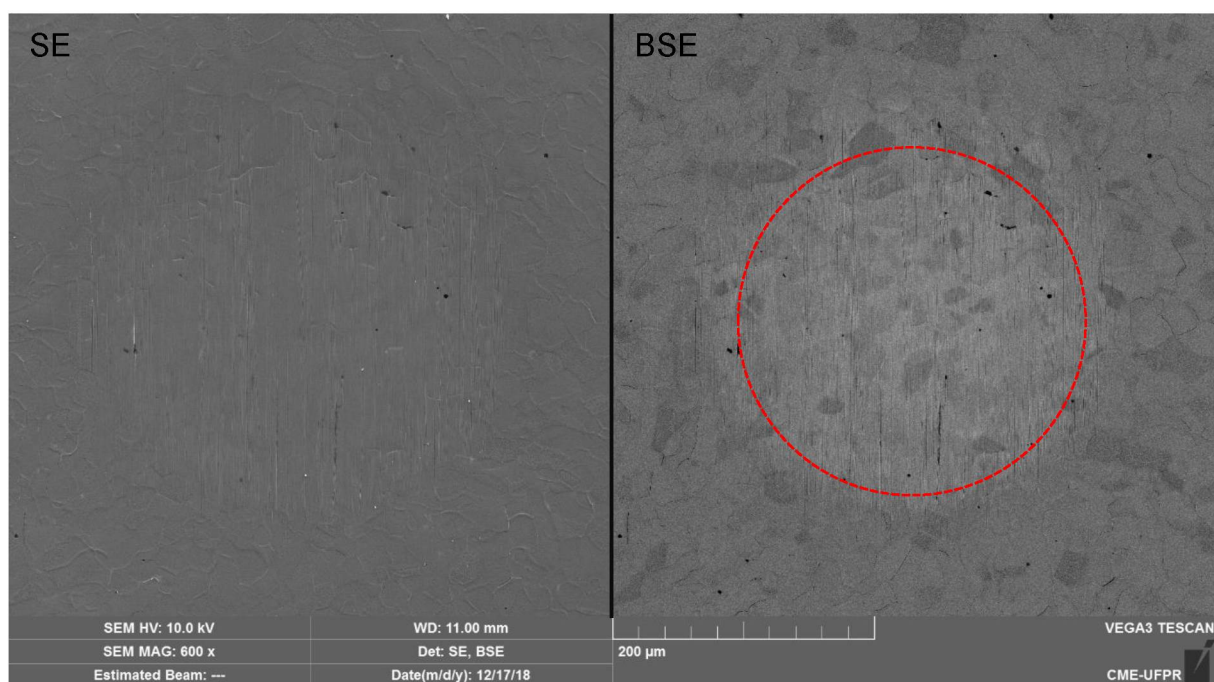


Região central da cratera de desgaste

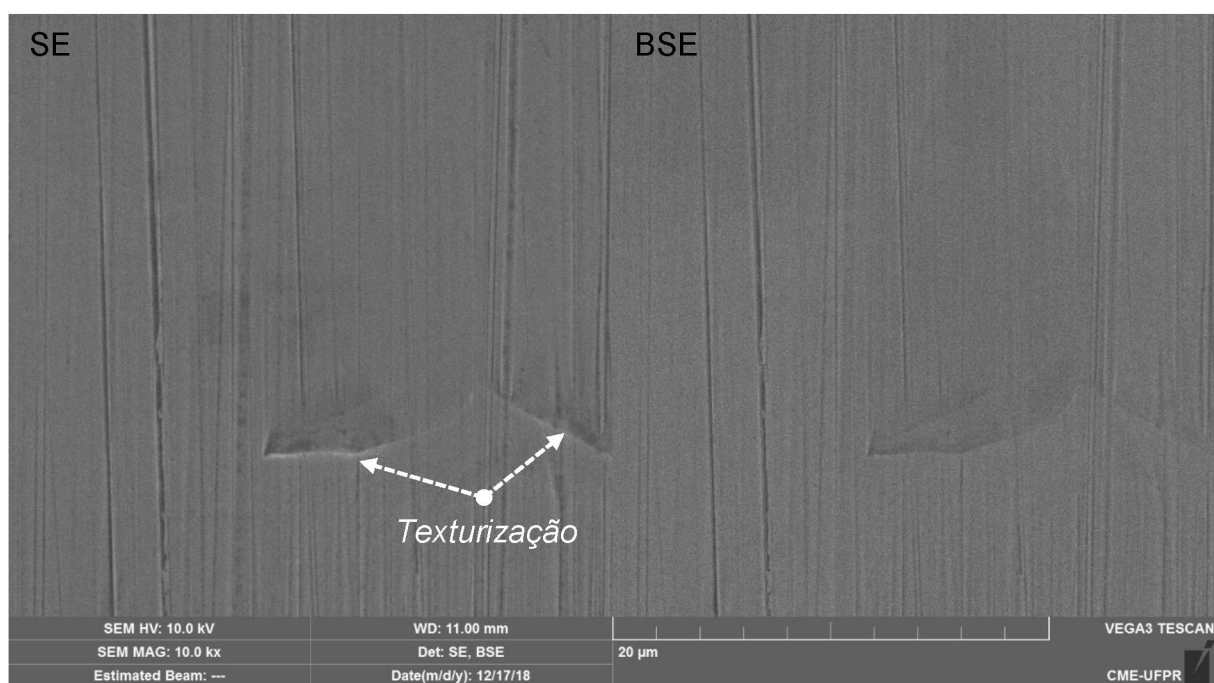


e) 350 °C 8 h

Impressão da calota esférica

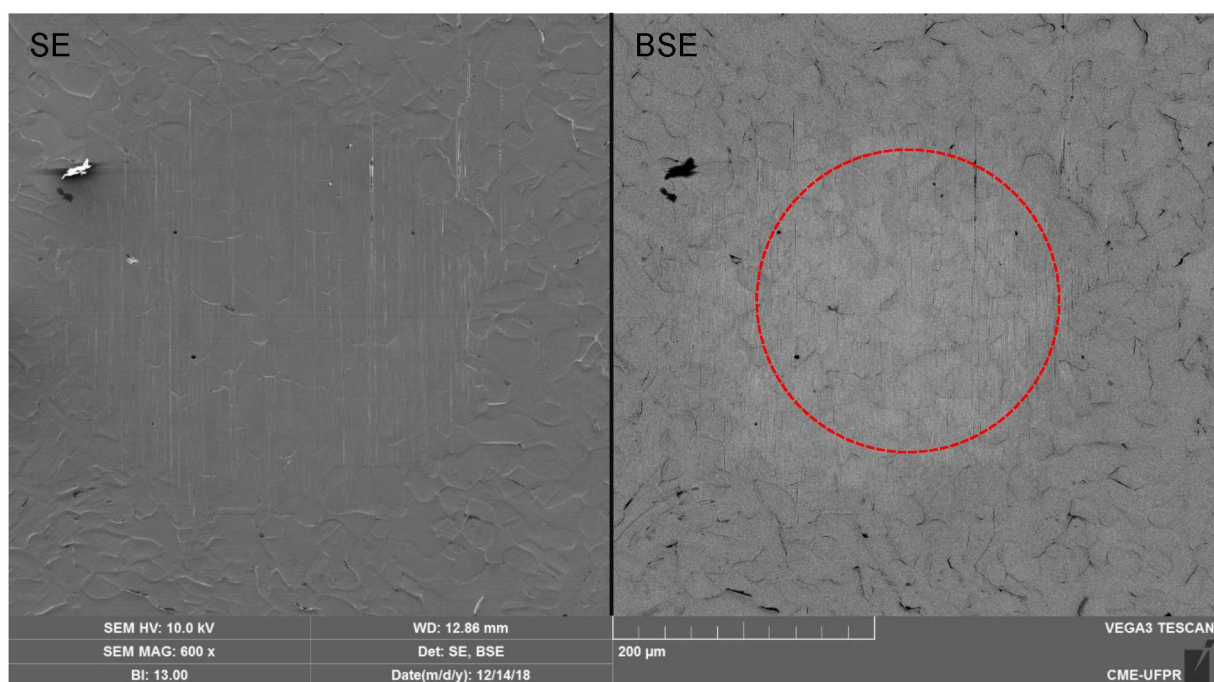


Região central da cratera de desgaste

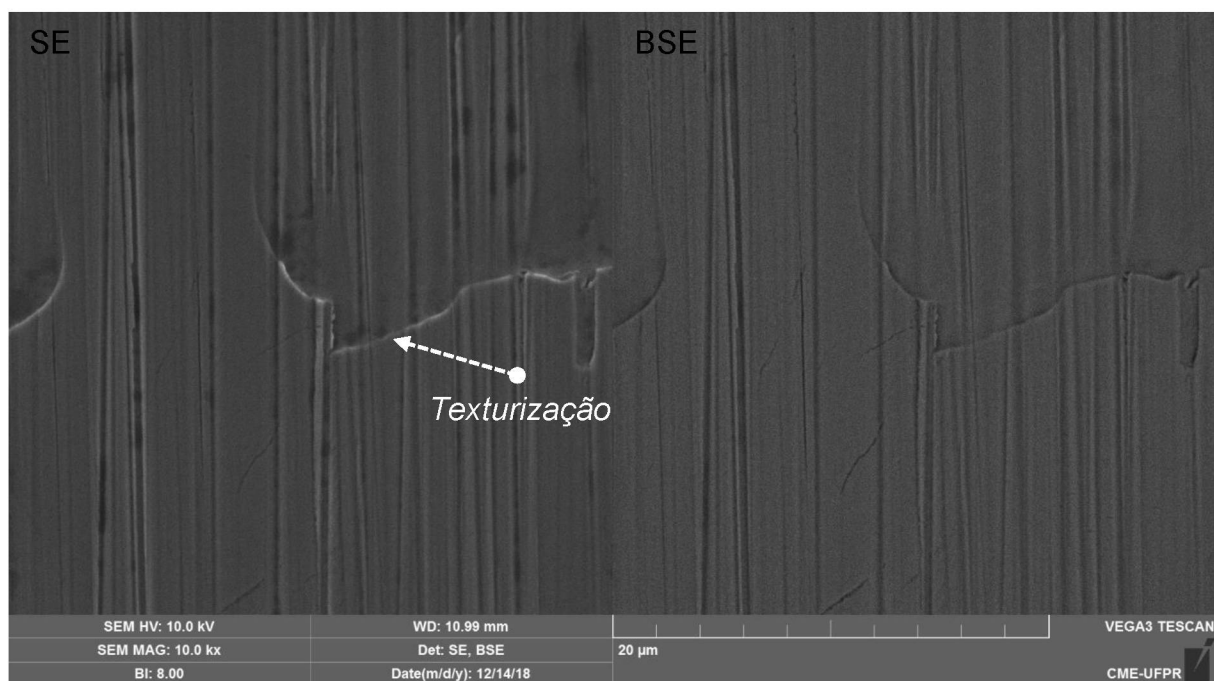


f) 400 °C - 4 h

Impressão da calota esférica

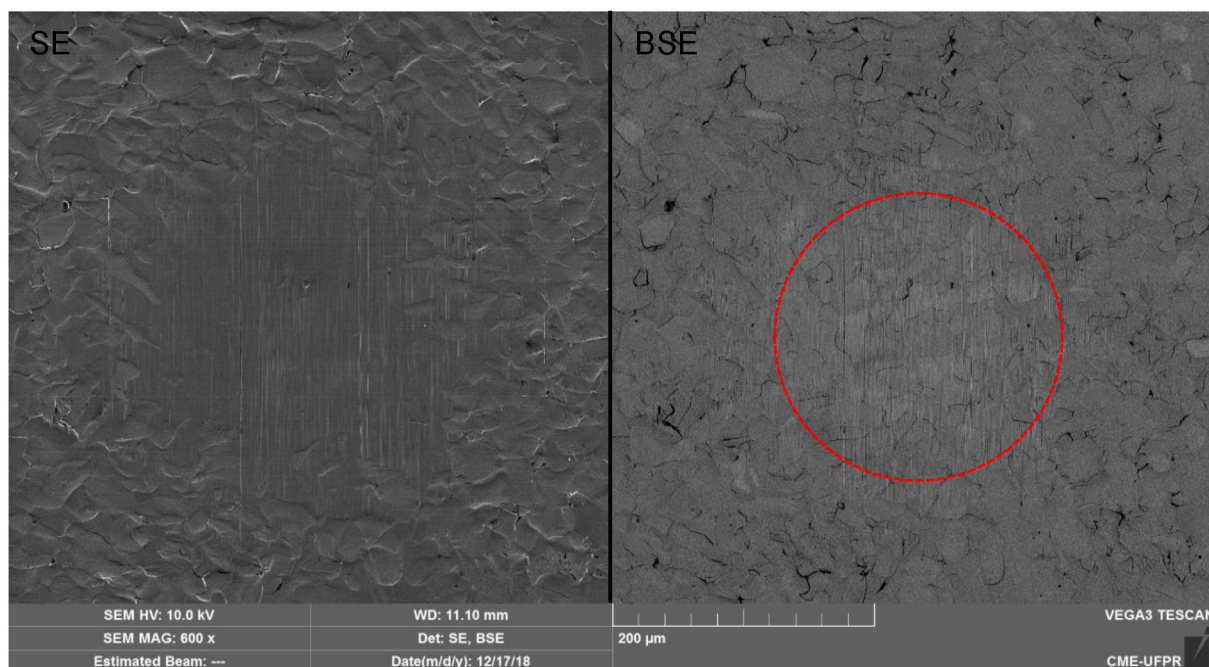


Região central da cratera de desgaste

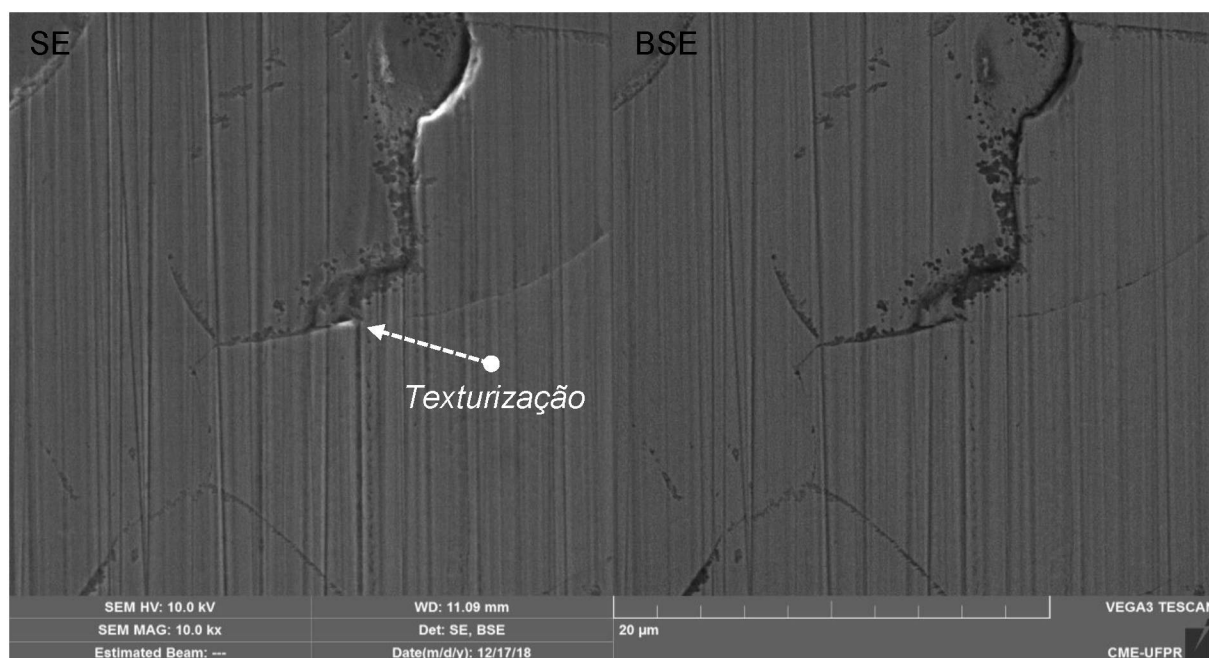


g) 450 °C - 4 h

Impressão da calota esférica



Região central da cratera de desgaste



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019)

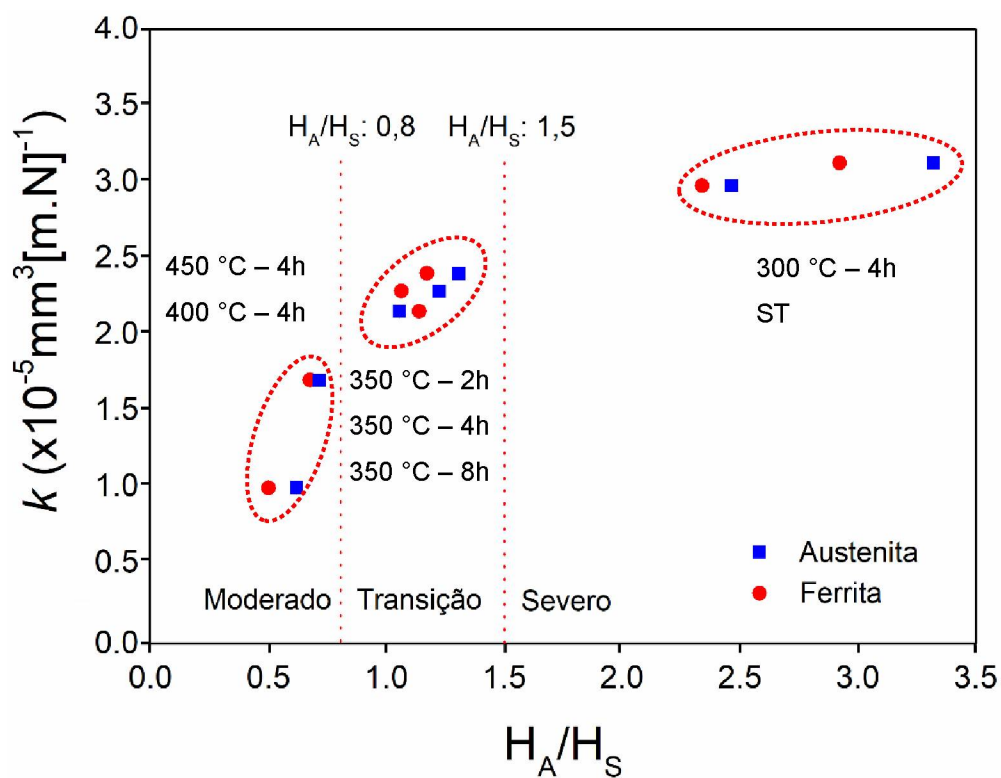
Adicionalmente, a análise destas micrografias mostra claramente que a dimensão da calota esférica decresce com o aumento da temperatura e tempo de tratamento. Igualmente, observa-se uma tendência de redução da intensidade e número de riscos na cratera de desgaste com o aumento da temperatura e tempo de tratamento.

Considerando-se a profundidade das crateras de desgaste e a espessura das camadas tratadas, é coerente concluir que a razão para o decréscimo da dimensão da cratera e da quantidade e intensidade de risco com o aumento o tempo e da temperatura de nitretação se deve ao crescente valor da dureza da camada tratada o aumento o tempo e da temperatura de tratamento. Segundo Richardson (1968) quando a dureza da superfície do corpo atingir valores de dureza similares ao do abrasivo, ocorre a redução do poder de corte dos grãos abrasivos em função do desgaste sofrido por estes.

Segundo dados apresentados por Adachi; Hutchings (2003) para um sistema tribológico composto por corpo e contra-corpo metálicos, o emprego de uma carga com valor de 0,2 N associada ao uso de uma suspensão abrasiva com fração volumétrica de 0,1% vol., leva a ocorrência do mecanismo de abrasão por três corpos. É importante destacar que neste caso os referidos autores empregaram aço ferramenta como corpo (com 7,7 GPa de dureza), aço AISI 52100 como contra-corpo (9,9 GPa de dureza) e SiC como abrasivo (19 GPa) com tamanho médio de partícula em torno de 4,3 μm .

Segundo Larsen-Basse (1983), a associação entre os micromecanismos e o coeficiente de desgaste com a variação da razão H_A/H_s (dureza do material abrasivo pela dureza do material desgastado), indica que a ocorrência de microimpressões está relacionada a baixas razões H_A/H_s , caracterizando o regime de desgaste moderado. O microcorte, por outro lado, está associado a altas razões H_A/H_s indicando a ocorrência do regime de desgaste severo. Segundo Gahr (1987), o desgaste moderado ocorre para razões inferiores a 0,8, ao passo que, o desgaste severo ocorre para razões superiores a 1,5. O intervalo entre 0,8 a 1,5 caracteriza a transição entre os regimes de desgaste moderado à severo. Neste contexto, considerando-se os valores de dureza do abrasivo (TABELA 5) e das amostras ensaiadas (FIGURA 41) as razões H_A/H_s determinadas para as condições aqui avaliadas estão no intervalo entre 0,5 a 3. Com base nisso, pode-se inferir que nos ensaios aqui realizados, é esperada a ocorrência de ambos os modos de desgaste: moderado para as amostras tratadas em temperaturas acima de 400 °C, e severo para as amostras tratadas abaixo dessa temperatura e à amostra sem tratamento (FIGURA 48). A partir da FIGURA 48 nota-se que o coeficiente de desgaste abrasivo sofre acréscimo com o incremento da razão H_A/H_s , havendo uma clara transição entre os modos de desgaste severo e moderado.

FIGURA 48. RELAÇÃO ENTRE O COEFICIENTE DE DESGASTE ABRASIVO (k) COM A RAZÃO ENTRE AS DUREZAS DO MATERIAL ABRASIVO (H_A) E DO MATERIAL DESGASTADO (H_S).



FONTE: AUTORIA PRÓPRIA (2019)

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho, a partir da nitretação por plasma do super duplex SAF 2507, algumas conclusões podem ser obtidas:

- O tratamento de nitretação ocasiona alteração da morfologia da superfície das amostras, estas alterações são mais intensas com o aumento do tempo e temperatura de tratamento, o que deve estar associada à concentração de nitrogênio na rede cristalina tanto na camada formada sobre da fase austenita quanto da fase ferrita e à variação da espessura da camada tratada. Para as temperaturas de tratamento de 400 e 450°C ocorre a formação de linhas de deformação na camada nitretada.
- O estudo da microestrutura da seção transversal das amostras mostrou que uma camada nitretada é visível e a espessura varia para os tratamentos de 300 – 450°C durante 4h desde $0,75 \pm 0,10$ a $9,26 \pm 1,20$ μm em grãos austeníticos e em grãos ferríticos de $0,67 \pm 0,11$ a $9,17 \pm 0,70$ μm . À medida que o tempo e temperatura de tratamento aumenta os limites dos grãos austeníticos e ferríticos torna-se claramente visíveis na camada tratada e as espessuras atingem valores semelhantes dentro de um desvio padrão das medidas. A sensitização não foi verificada para os tratamentos entre 300 e 400°C, porém há indícios de início de sensitização para tratamentos à 450°C por 4h.
- Através das curvas de Arrhenius e $dxt^{1/2}$, verificamos que cinética do crescimento da camada nitretada é controlado por difusão. A energia de ativação calculada para difusão de nitrogênio na austenita expandida formada sobre a austenita foi de $114,88 \text{ kJmol}^{-1}$ e para aquela formada sobre os grãos de ferrita de $119,85 \text{ kJmol}^{-1}$. Na curva da evolução da espessura da camada em função da raiz quadrada do tempo de nitretação, confirma-se que o processo é controlado por difusão e verifica-se que existe um tempo de incubação para formação da camada. Esse tempo é maior para ferrita em comparação a austenita, considerando que o crescimento da camada para a ferrita leva maior tempo para iniciar, o que possivelmente está associado à necessidade de se nuclear a austenita sobre esta fase.

- Os padrões de difração de raios X permitiram identificar a formação da austenita expandida na camada nitretada. A medida que o tempo e a temperatura de tratamento aumentam, o deslocamento dos picos de γ_N para menores ângulos aumentam indicando maior concentração de nitrogênio difundido e consequentemente maior expansão da rede cristalina da austenita da camada formada. Apesar dos indícios da sensitização no tratamento á 450°C não foram identificados picos de nitretos em nenhum padrão de DRX.
- Os ensaios de microdureza realizados sobre a superfície nitretada das amostras indicam um aumento da dureza em todas as condições de tratamento, principalmente devido à forte supersaturação e expansão da rede devido a difusão do nitrogênio. As medidas de dureza na camada tratada formada sobre os grãos ferríticos apresentaram uma dureza mais elevada em comparação à camada formada sobre os grãos austeníticos.
- Para as condições de tratamento estudadas, e usando ensaios de desgaste micro-abrasivo na configuração esfera rotativa livre, o coeficiente de desgaste para todas as condições de tratamento resultou valores inferiores àquele obtido para amostras sem tratamento (ST), uma redução de até 68% foi obtido para a superfície tratada mais dura. O modo de desgaste dominante correspondera ao mecanismo de desgaste por riscamento. A amostra sem tratamento (ST) apresentou sulcos mais profundos, a medida que se aumenta a temperatura e tempo de tratamento, verifica-se uma redução dos riscos causados pelo ensaio. Através dos gráficos que relacionam dureza da camada e coeficiente de desgaste, concluímos que existe uma relação aproximadamente linear entre os dois parâmetros seguindo a equação de Archard.

5.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos nesta dissertação e da revisão bibliográfica realizada, algumas sugestões para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa podem ser listadas:

- A aplicação de técnicas de caracterização não utilizadas no trabalho, buscando confirmar os aspectos principais evidenciados pelos resultados obtidos.

Realizar estudos para avaliar a resistência à corrosão, fadiga e cavitação, avaliação da dureza da camada na seção transversal através de medidas de nanodureza das amostras após os tratamentos de nitretação por plasma nas condições estudadas, a fim de determinar quais os melhores parâmetros para aplicação tendo em vista o melhoramento dessas propriedades;

- Realizar tratamentos de cementação por plasma sobre o aço inoxidável super duplex SAF 2507, avaliando o potencial destes tratamentos e a influência dos parâmetros desse processo sobre as propriedades mecânico/metalúrgicas obtidas.
- Realizar ensaios (em condições ambiente) para avaliar o comportamento do material nitretado quando na atuação sinérgica dos modos de deterioração por desgaste (envolvendo mecanismos de desgaste abrasivo, adesivo, erosivo e/ou por cavitação) e corrosão; estudar outras cargas aplicadas ao teste de desgaste micro-abrasivo; utilizar outros tipos de esfera; tentar outros tipos de abrasivo; estudar a variação de velocidade do teste no comportamento dos valores de coeficiente de desgaste.

Para finalizar, considerando os resultados e as conclusões do presente trabalho, acredita-se ter contribuído não somente para a demonstração da viabilidade do tratamento proposto, mas também, para o entendimento da influência dos parâmetros do processo de nitretação por plasma sobre as propriedades obtidas após tratamento para o aço SAF 2507

REFERÊNCIAS

- ADACHI, K.; HUTCHINGS, I.M. Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion test. **Wear**, Vol. 255, Pag. 23-29, 2003.
- ALPHONSA, J.; RAJA, V. S.; MUKHERJEE, S. Study of plasma nitriding and nitrocarburizing for higher corrosion resistance and hardness of 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 100, Pag. 121-132, 2015.
- ALVES C., SILVA E.F., MARTINELLI A.E. Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitrided layers. **Surface and Coatings Technology**. Vol. 139, Pag 1-5 2001.
- AMARAL, T.F.; ZANETTI, F.I.; CARDOSO, R.P.; SCHEUER, C.J.; BRUNATTO, S.F. Low temperature plasma assisted nitriding of ferritic and martensitic AÇO AISI 420 stainless steel. **21st Brazilian congress of mechanical engineering**, 2011, Natal, Brasil.
- ASM HANDBOOK. Properties and Slection: Iorn, Steel and hight performance alloys. austeniticferritic stainless steel. **Surface and Coating Technology** Vol. 85, 1996.
- ATAMERT, S., KING J. E. "Super duplex stainless steels. Part 1. Heat affected zone microstructures". **Mater Sci. Techn**, Vol. 8, Pag. 896-911, 1992.
- BATCHELOR, A.W.; STACHOWIAK, G.W. **Engineering Tribology**. Butterworth Heinemann, 2006.
- BATISTA, J.C.A., MATTHEWS, A., GODOY, C., "Micro-abrasive wear of PVD duplex and singlelayered coatings", **Surface and Coatings Technology**, Vol. 249, Pag. 971-979, 2001.
- BAYER, T.G., **Mechanical wear prediction and prevention**. Marcel Dekker, 675p., 1994.
- BELL, T.; DEARNLEY, P. A. Environmental issues in surface engineering and related industrial sectors. **Surface Engineering**. Vol. 10, Pag. 123-128, 1994.
- BELL, T.; STAINES A.M. Technological importance of plasma-induced nitride and carburized layers on steel. **Thin solid films**, Vol. 86, Pag. 201-212, 1981.
- BELL, T.; SUN, Y.; SUHADI, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. **Vacuum**, Vol. 59, Pag. 14-23, 2000.
- BHUSHAN, B. AND GUPTA, B. K. **Handbook of Tribology**, McGrawHill, New York, 1991.
- BIELAWSKI J., BARANOWSKA J., Microstructure and properties of layers on chromium steel, **Surf. Coat. Technol**. Vol. 200, Pag. 6572-6577, 2006.

BIELAWSKI J.; BARANOWSKA, J. Formation of nitride layers on duplex steel – influence of multiphase substrate. **Surface Engineering**, Vol. 26, Pag. 299-304, 2010.

BLAWERT C., KALVELAGE H., MORDIKE B.L., COLLINS G.A., SHORT K.T., JIRÁSKOVÁ Y., SCHNEEWEISS O., **Surf. Coat. Technol.** Vol. 136, Pag. 181, 2001.

BLAWERT C., MORDIKE B.L., JIRÁSKOVA Y., SCHNEEWEISS O., Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253. **Surf. Coat. Technol.** Vol.116-119, Pag. 189-198, 1999.

BLAWERT C., WEISHEIT A., MORDIKE B.L; KNOOP F.M., Plasma immersion ion implantation of stainless steel: austenitic stainless steel in comparison to austeniticferritic stainless steel. **Surface and Coating Technology**. Vol. 85, Pag. 15-27, 1996.

BOBADILLA M.; TSCHIPTSCHIN A., On the Nitrogen Diffusion in a Duplex Stainless Steel. Vol. 18, Pag. 390–394, 2015.

BORGIOLO F, FOSSATI A, GALVANETTO E, BACCI T, PRADELLI G., Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure. Vol. 200, Pag. 3511-3517, 2006.

BORGIOLO F.; GALVANETTO E.; BACCI T. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels. **Vacuum**. Vol. 127, Pag 51-60, 2016.

BRUNATTO S.F., **Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos de liga em descarga elétrica de cátodo oco**. Tese, PÓS-MEC, UFSC, 2000.

BUHAGIAR J., LI X., DONG H., Formation and microstructural characterisation of S-phase layers in Ni-free austenitic stainless steels by low-temperature plasma surface alloying. **Surf. Coat. Technol.** Vol. 204, Pag. 330-335, 2009.

BLAWERT C., MORDIKE B.L., JIRÁSKOVA Y., SCHNEEWEISS O., **Surf. Coat. Technol.** Vol. 116–119, Pag.189–198, (2000).

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**. New York: John Wiley & Sons. 1980.

CARDOSO, R.P.; SCHEUER, C.J.; BRUNATTO, S.F. Low-Temperature Nitriding Kinetics of Stainless Steel: Effect of Prior Heat Treatment. **Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys**. 2016, Vol. 1-5, Pag. 3283-3293.

CASTRO, G., FERNANDEZ-VICENTE, A., CID, J. Influence of the nitriding time in the wear behaviour of an AISI H13 steel during a crankshaft forging process. **Wear**, Vol. 263, Pag. 1375–1385, (2007).

CHEN T.H., YANG J.R., Microstructural characterization of simulated heat affected zone in a nitrogen containing 2205 duplex stainless steel, **Mater. Sci. Eng.** Vol. 338, Pag. 166 – 181, 2002.

CHIAVERINI, V. Aços e Ferros Fundidos. **Associação Brasileira de Metais**, 1977.

CHIU L.H., SU Y.Y., CHEN F.S., CHANG H., Microstructure and properties of active screen plasma nitrided duplex stainless steel, **Mater. Manuf. Process**, Vol. 25, Pag. 316-323, 2010.

CHRISTIANSEN T., SOMERS M. A. J., Characterisation of low temperature surface hardened stainless steel, **E-Structure, Struers J. Materialog**. Vol. 9, Pag. 1-17, 2006.

CHRISTIANSEN T., SOMERS M.A.J., Stress and composition of carbon stabilized expanded austenite on stainless steel, **Mater. Trans.** Vol. 40, Pag. 1791-1798, 2009.

COZZA, R.C. **Estudo de desgaste atrito em ensaios micro-abrasivos por esfera rotativa fixa em condições de força normal constante e pressão constante**. 327 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, 2011.

COZZA, R.C., RODRIGUES, L.C., SCHÖN, C.G., "Analysis of the micro-abrasive wear behavior of an iron aluminide alloy under ambient and high-temperature conditions", **Wear**, v. 330-331, Pag. 250-260, 2015.

COZZA, R.C.; DE MELLO, J.D.B.; TANAKA, D.K.; SOUZA, R.M. Relationship between test severity and wear mode transition in micro-abrasive wear tests. **Wear**, Vol. 263, Pag. 111-116, 2007.

COZZA, R.C.; TANAKA, D.K.; SOUZA, R.M. Friction coefficient and abrasive wear modes in ball cratering test conducted at constant normal force and constant pressure – Preliminary results. **Wear**, Vol. 267, Pag. 61-70, 2009.

COZZA RC. Estudo do comportamento do coeficiente de desgaste e dos modos de desgaste abrasivo em ensaios de desgaste micro-abrasivo. 217 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica)**, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

COZZA, R.C. Third abrasive wear mode: is it possible. **Journal of Materials Research and Technology**, Vol. 3, Pag. 191-193, 2014.

CZERWIEC, T.; RENEVIER, N.; MICHEL, H. Low-temperature plasma-assisted nitriding. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 131, Pag. 267-277, 2000.

DAVIS, J.R., "ASM Specialty Handbook - Stainless Steels". **ASM International**, 1994.

DEAN, S. K.; DOYLE, E. D. Significance of grit morphology in fine abrasion. **Wear**, Vol. 35, Pag. 123-129, 1975.

DONG, H. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. **International Materials Reviews**, Vol. 55, Pag. 65-98, 2010.

DUPOIRON, F. & AUDOUARD, J. P. Duplex stainless steels: a high mechanical properties stainless steels family. **Scandinavian Journal of metallurgy**. Vol. 25, Pag. 95-102, 1996.

EDENHOFER, B.; GRÄFEN, W.; MÜLLER-ZILLER, J. Plasma-carburising – a surface heat treatment process for the new century. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 142, Pag. 225-234, 2001.

ESCRIBA, D.M., MATERNA-MORRIS, E., PLAUT, R.L., PADILHA, A.F. Chiphase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, Vol. 60, Pag. 1215-1219, 2009.

EVONIK INDUSTRIES AG; Silica Business Line: Technical Information 1279: Successful Use of AEROSIL® Fumed Silica in Liquid Systems.

FEWELL, M.P., MITCHELL, D.R.G., PRIEST, J.M., SHORT, K.T., COLLINS, G.A. The nature of expanded austenite. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 131, Pag. 300-306, 2000

FOLKHARD, E. Welding metallurgy of stainless steels. **SpringerVerlag Wien**, New York, 1988.

FOSSATI, A., BORGIOLI, F., GALVANETTO, E., BACCI, T., Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 200, Pag. 3511-3517, 2006.

GAHR K.-H., Microstructure and wear of materials, Tribology Series, 10 – **Elsevier Science Publishers B.V.**, Amsterdam, The Netherlands, 1987.

GARZON, C.M., TSCHIPTSCHIN A.P. EBSD texture analysis of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering** Vol. 441 pag. 230–238, 2006.

GALLO, S. C.; DONG, H. Study of active screen plasma processing conditions for carburising and nitriding austenitic stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, Vol. 203, Pag. 3669-3675, 2009.

Gee M G. Results from an interlaboratory exercise to validate the micro-scale abrasion test. **Wear**, Vol. 259 27–35, 2005.

GIRALDI, C.P.S., “**Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**”. Dissertação de mestrado, Escola politécnica da USP, 2001.

GONTIJO LC, MACHADO R, CASTELETTIL C, ET AL. X-ray diffraction characterisation of expanded austenite and ferrite in plasma nitrided stainless steels. **Surface Eng.** Vol. 26, Pag. 265-270, 2010;

GUNN, R. Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications. UK: Woodhead Publishing - **Elsevier**, 2003.

HUTCHINGS, I.M. **Tribology – Friction and Wear of Engineering Materials**, 7th Edition, London – UK, Edward Arnold, a division of Hodder Headline PLC, 1992.

ISO 26424:2008 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of the abrasion resistance of coatings by a micro-scale abrasion test.

IMOA, International Molybdenum Association. **Orientações práticas para processamento dos aços inoxidáveis duplex**. 2ª edição 2009, atualizada 2012.

KASSMAN A., JACOBSON S., JACOBSON, L. ERICKSON, P. HEDENQVIST, M. OLSSON. A new test method for the intrinsic abrasion resistance of thin coatings. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 50, Pag. 121, 1991.

KIRCHGABNER, M., BADISCH, E., FRANEK, F. Behaviour of iron-based hard facing alloys under abrasion and impact. **Wear** 265 (2008) 772–779.

KIM, C. K., LEE, S., JUNG, J-Y., AHN, S. Effects of complex carbide fraction on high-temperature wear properties of hard facing alloys reinforced with complex carbides. **Materials Science & Engineering**, Vol. 349, Pag. 1-11, 2003.

KUSANO, Y.; VAN ACKER, K.; HUTCHINGS I.M. Methods of data analysis for the microscale abrasion test on coated substrates. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 183, Pag. 312-327 2004.

LARISCH, B. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. **Surface & Coatings Technology and Coatings Technology**, Vol. 116–119, Pag. 1-10, 1999.

LARSEN-BASE, J., PREMARATNE, B. Effect of relative hardness on transitions in abrasive wear mechanisms. **Proceedings of Wear of Materials Conference**, ASME, Pag. 161-166, 1983.

LEITE M.V., FIGUEROA M.V., CORUJEIRA GALLO C. A., S., ROVANI, A.C., BASSO, R.L.O., MEI, P.R., BAUMVOL, I.J.L, SINATORA, A. Wear mechanisms and microstructure of pulsed plasma nitrided AISI H13 tool steel. **Wear**. Vol. 269, Pag. 466–472, (2010).

LIANG, W. et al. The wear and corrosion properties of stainless steel nitrided by low-pressure plasma-arc source ion nitriding at low temperatures. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 130, Pag. 304-308, 2000.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. **Wiley-Interscience**, 2005.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering**, Vol. 65, Pag. 39–104, 2009.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável SAF 2205**. Tese (Doutorado em engenharia) – Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 2001.

MARIANO, L. F. **Nitretação por plasma em baixa temperatura dos aços inoxidáveis martensíticos: estudo da influência da composição química do aço na cinética de tratamento**. Dissertação Mestrado, PÓS-MEC, UFPR, 2015.

MARQUES F., SILVA W. M., PARDAL J. M., TAVARES S. S. M., SCANDIAN C. - Influence of heats treatments on the micro-abrasion wear resistance of a superduplex stainless steel. **Wear.**; Vol. 271, Pag. 1288-1294, 2011.

MARQUES, F. P.; BOZZI, A. C.; SCANDIAN, C.; TSCHIPTSCHIN, A. P. Análise do comportamento tribológico em ensaios de microabrasão de uma superliga de cobalto. **70º Congresso anula da ABM**. Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Aços inoxidáveis duplex e superduplex – obtenção e caracterização. **Revista Fundição e Serviços**, Vol. 17, 2007.

MARQUES, F.P.; BOZZI, A.C.; SCANDIAN, C.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Microabrasion of three experimental cobalt-chromium alloys: Wear rates and wear mechanisms. **Wear**. Vol. 390–391, Pag.176–183, (2017).

MARTINAVIČIUS A, ABRASONIS G, SCHEINOST AC, DANOIX R, DANOIX F, STINVILLE JC, et al. Nitrogen interstitial diffusion induced decomposition in AISI 304L austenitic stainless steel. **Acta Materialia**. Vol. 60, Pag. 4065-4076, 2012

MENTHE E AND RIE KT. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface and Coatings Technology**. Vol. 116-119, Pag. 199-204, (1999).

MESA, D.H., PINEDO, C.E., TSCHIPTSCHIN, A.P. Improvement of the cavitation erosion resistance of UNS S31803 stainless steel by duplex treatment. **Surface and Coatings Technology**. Vol. 205, Pag. 1552–1556, (2010)

MENDES, A. F., SCHEUER, C. J., JOANIDIS, I. L., CARDOSO, R. P., MAFRA, M., KLEIN A. N. BRUNATTO, S. F. Low-Temperature Plasma Nitriding of Sintered PIM 316L Austenitic Stainless Steel. **Materials Research**. Vol. 17, Pag. 100-108, 2014.

MENTHE, E., RIE, K-T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding, **Surface and Coatings Technology**, Vol. 116-119, Pag. 259-263, 1999.

MÉSZÁROS, I. SZÁBO, P.J. Complex magnetic and microstructura investigation of duplex stainless steel. **NDT&E International**. Vol. 38, Pag. 517- 521, 2005.

MINGOLO N., TSCHIPTSCHIN A. P., PINEDO C. E., On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel, **Surface and Coatings Technology**, Vol. 201, Pag. 4215 – 4218, 2006.

MODENESI, P.J., "Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis". **Senai-Acesita, Coleção Tecnologia da Soldagem**. Vol. 1, 2001.

MOORE, M. A., DOUTHWAITE, R. M., Plastic Deformation Below Worn Surfaces, **Metallurgical Trans.** Vol. 7A, Pag. 2485-2491, 1976.

MOORE, A.J.W.; TEGART, J.Mc.G. Relation between Friction and Hardness. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, **Mathematical and Physical Sciences**, Vol. 212, Pag. 452–458, 1952.

MURRAY, M.J., MUTTON, P.J., WATSON, J.D. Abrasive wear mechanisms in steels. **Journal of Lubrication Technology**, Vol. 104, p. 9-16, 1982.

NAGASTSUKA, K., NISHIMOTO, A., AKAMATSY K. Surface hardening of duplex stainless steel by low temperature active screen plasma nitriding. **Surface and Coatings technology**, Vol 205, pp.S295-S299, 2010.

NASCIMENTO, A.M., MACHADO, J.P.S.E., SOBRAL, A.V.C., ABREU, H.F.G. Estudo das transformações de fases do aço inoxidável duplex UNS S31803 quando submetido a altas temperaturas. **Rev. Tecnol.**, Vol. 24, Pag. 13 – 22, 2003.

NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**. Vol. 8, pag. 685-700, 1992.

NOBLE, D. N. – **Factors Which Affect Abrasive Wear Resistance of Hardfacing Weld Deposits** – A Review of the Literature. The Welding Institute, 26 p. Out. 1984.

OLIVEIRA A. M., MUNOZ R.M., CASTELETTI L. C., BENTO C. A. S. Effect of the temperature of plasma nitriding in aisi 316l austenitic stainless steel. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Vol. 22, Pag. 63 – 66, 2003.

OLIVEIRA M. A., CASTELLETTI L., RIOFANO R. Proceedings of the 59th ABM Annual Conference San Pablo, ABM. 2004.

OLIVEIRA W. R., BRUNA C.E.S., DAIR G., SERBENA F. C., FOERSTER E. C., GELSON B. S. Applied Surface Science On the S-phase formation and the balanced plasma nitriding of austenitic-ferritic super duplex stainless steel. **Applied Surface Science**, Vol. 434, 2018.

OLZON-DIONYSIO M., CAMPOS M., KAPP M., SOUZA S., SOUZA S.D. Influences of plasma nitriding edge effect on properties of 316 L stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, Vol. 204, 2010.

ONATE, J; DENNIS, J; HAMILTON, S. Wear behaviour of nitrogen-implanted AISI 420 martensitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**. v. 42, 199-131, 1990.

PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus, 2004.

PELIZZARRI, M.; MOLINARI, A.; STRAFFELINI, G. Tribological behavior of hot rolling rolls. **Wear**, v. 259, Pag. 1281-1289. 2005.

PELLIZZARI, M., CESCATO, C., DE FLORA, M.G. Hot friction and wear behaviour of high speed steel and high chromium iron for rolls. **Wear**, Vol. 267, Pag. 467–475, 2009.

PINEDO C.E., MAGNABOSCO R., SILVA W. R., **Formação de ferrita expandida na nitretação de um aço inoxidável ferrítico**. 72º Congresso Anual da ABM, Vol. 72, 2017.

PINEDO C.E., TSCHIPTSCHIN A.P., Low temperature plasma carburizing of AISI 316L austenitic stainless steel and AISI F51 duplex stainless steel. **Rev. Esc. Minas**, Vol. 66, 2013.

PINEDO, C. E., & MONTEIRO, W. A. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. **Surface and Coatings Technology**. Vol.179, 2004.

PINEDO, C.E., VARELA, L.B., TSCHIPTSCHIN, A.P. Low-temperature plasma nitriding of AISI F51 duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 232 Pag. 839–843, 2013.

POTGIETER, J. H.; CORTIE, M. B. Determination of the microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels. **Materials characterization**. Vol. 26, 1991.

RAMIREZ, A. J., LIPPOLD, J.C., BRANDI, S.D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 34A, pag. 1575-1597, 2003.

REECE ROTH, J. (2000). Industrial plasma engineering: Applications to Nonthermal Plasma Processing,. London,,: **IOP Publishing**, 2000.

RICHARDSON, R.C.D. The wear of metals by relatively soft abrasives. **Wear**, Vol. 11, Pag. 245-275, 1968.

RUTHERFORD K. L., HUTCHINGS I. M. - Theory and application of a micro-Scale abrasive wear test. - **Journal of Testing and Evaluation**, Vol. 25, 1997.

RUTHERFORD, K.L.; HUTCHINGS, I.M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. *Surface and Coatings Technology*, v. 79, pp. 231–239, 1996.

SAHU, J. K., KRUPP, U., GHOSH, R, N., CHRIST, H. J. Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of the UNS S39205 duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**. Vol. 351, 2003.

SATYAPAL, M.; KHANNA, A. S.; JOSEPH, A. Effect of Temperature on the Plasma Nitriding of Duplex Stainless Steels. **IJEIT**, Vol. 2, 2014.

Schneeweiss, **Surf. Coat. Technol.** Vol. 136, 2001

SCHEUER, C., Comportamento tribológico e resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 420 cementado por plasma a baixa temperatura. Tese. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015

SCHWEITZER, P. A. Fundamentals of Metallic and Media Corrosion of Metals, **P. E. Consultant York**, Second Edition., 2007.

SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steel. **Corrosion**, Vol. 42, 1986.

SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L**. Escola Minas, Vol.1, 2007.

SHEK, C.H., WONG, K.W., LAI, J.K.L. Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. **Materials Science & Engineering**. Vol. 19, 1996.

SHIPWAY P. H., HODGE C. J. B. – Microabrasion of glass – the critical role of ridge formation. **Wear**, Vol. 237, 2000.

SIEURIN, H. Fracture toughness properties of duplex stainless steels. Thesis. Department of Materials Science and Engineering. Royal Institute of Technology, Stockholm, 2006.

SOLOMON, H. D., DEVINE, T. M., "Duplex Stainless Steel - A tale of two phases". In: Proc. Conf. Duplex Stainless Steel'82, ed. Lula, R. A., **ASM, Materials Park**, pag. 693-756. OH, EUA, 1984.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. Engineering Tribology. **Elsevier**, 2001.

SUN Y. Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels. **Journal of Materials Processing Technology**. 2005;

TODOROV, E.I, LOZEV, M.G., AMES, N.D., SKOGH, L.O., Correlation between NDT measurements and sigma phase contents in duplex stainless steel. **Review of nondestructive evaluation**, Vol. 28, 2009.

TOTTEN, G.E. **Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies**. S.I.: Taylor & Francis Ltd., 2007.

TREZONA R.I.; ALLSOPP DN, HUTCHINGS IM. – Transitions between two-body abrasive wear: influence of test conditions in the micro-scale abrasive wear test. **Wear**. 1999.

TSCHIPTSCHIN, A.P., VARELA, L.B., PINEDO, C.E., LI, X.Y., DONG, H. Development and microstructure characterization of single and duplex nitriding of UNS S31803 duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 327, Pag. 83–92, 2017.

TUCKART, W., FORLERER, E., & IURMAN, L. Delayed cracking in plasma nitriding of AISI 420 stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, Vol. 202, 2007.

WASHKO, S.D. & AGGEN, G. Properties and selection, of irons, steels and high performance alloys. Wrought Stainless Steels. **Metals Handbook**. 10^a ed Ohio: American Society for Metals. Vol.1. 1990.

XI Y, LIU D, HAN D. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. **Surf Coat Technol.** 2008;

ZHANG, Z.L.; BELL, T. Structure and corrosion resistance of plasma nitride stainless steel. **Surface Engineering**, Vol.1, 1985.

ZIMMERMANN M.R.B. Nitretação a plasma de um aço inoxidável duplex 2205. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade de São Paulo, 2014).

APÊNDICE: DADOS COMPLEMENTARES DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

ANEXO 1 – Valores do ensaio de desgaste microabrasivo.

Teste Calowear Mb1									
Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (Mm)	Cd (m2/N)	Vd (m3)	Cd (k)
10	10	20	0,8681097	196,815	0,000197	0,38126126	2,945E-17	5,8E-15	3,71E-14
20	19	38	1,6494085	225,999	0,000226	0,50271209	4,459E-17	1,01E-14	3,394E-14
40	39	78	3,3856279	267,516	0,000268	0,70437805	7,396E-17	1,98E-14	3,247E-14
60	57	114	4,9482254	292,379	0,000292	0,84139252	9,656E-17	2,82E-14	3,17E-14
80	77	154	6,6844448	315,029	0,000315	0,97680385	1,208E-16	3,8E-14	3,162E-14
100	95	190	8,2470423	331,215	0,000331	1,07975764	1,404E-16	4,65E-14	3,132E-14
120	114	228	9,8964508	346,652	0,000347	1,18275206	1,609E-16	5,58E-14	3,132E-14
140	134	268	11,63267	361,388	0,000361	1,28544573	1,823E-16	6,59E-14	3,147E-14
160	155	310	13,455701	374,589	0,000375	1,38107204	2,031E-16	7,61E-14	3,14E-14
180	174	348	15,105109	385,988	0,000386	1,46640488	2,222E-16	8,58E-14	3,154E-14
Teste Calowear Mb2									
Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (m)	Q (m2/N)	V (m3)	K
10	10	20	0,8681097	197,022	0,000197	0,38206367	2,955E-17	5,82E-15	3,725E-14
20	19	38	1,6494085	225,957	0,000226	0,50252525	4,457E-17	1,01E-14	3,392E-14
40	39	78	3,3856279	267,662	0,000268	0,70514711	7,408E-17	1,98E-14	3,254E-14
60	57	114	4,9482254	292,849	0,000293	0,84409977	9,702E-17	2,84E-14	3,19E-14
80	77	154	6,6844448	315,307	0,000315	0,97852859	1,211E-16	3,82E-14	3,174E-14
100	95	190	8,2470423	331,499	0,000331	1,08161011	1,407E-16	4,67E-14	3,143E-14
120	114	228	9,8964508	346,776	0,000347	1,18359837	1,611E-16	5,59E-14	3,136E-14
140	134	268	11,63267	361,708	0,000362	1,2877232	1,828E-16	6,61E-14	3,158E-14
160	155	310	13,455701	374,41	0,000374	1,37975244	2,028E-16	7,59E-14	3,134E-14
180	174	348	15,105109	385,918	0,000386	1,46587306	2,22E-16	8,57E-14	3,152E-14
Teste Calowear 300 4h 2T									
Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (m)	Q (m2/N)	V (m3)	K
10	10	20	0,8681097	189,398	0,000189	0,35306695	2,625E-17	4,97E-15	3,181E-14

20	19	38	1,6494085	219,108	0,000219	0,47252279	4,064E-17	8,9E-15	2,999E-14
40	39	78	3,3856279	261,809	0,000262	0,6746452	6,933E-17	1,82E-14	2,978E-14
60	57	114	4,9482254	288,245	0,000288	0,81776752	9,252E-17	2,67E-14	2,994E-14
80	77	154	6,6844448	310,297	0,00031	0,94767941	1,154E-16	3,58E-14	2,977E-14
100	95	190	8,2470423	327,181	0,000327	1,05361621	1,353E-16	4,43E-14	2,982E-14
120	114	228	9,8964508	344,926	0,000345	1,17110034	1,585E-16	5,47E-14	3,07E-14
140	134	268	11,63267	360,191	0,00036	1,27694445	1,805E-16	6,5E-14	3,105E-14
160	155	310	13,455701	374,854	0,000375	1,38302678	2,035E-16	7,63E-14	3,149E-14
180	174	348	15,105109	385,92	0,000386	1,46588825	2,22E-16	8,57E-14	3,152E-14

Teste Calowear 300 4h 2T

Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (m)	Q (m2/N)	V (m3)	K
10	10	20	0,8681097	189,375	0,000189	0,35298121	2,624E-17	4,97E-15	3,18E-14
20	19	38	1,6494085	219,212	0,000219	0,47297147	4,069E-17	8,92E-15	3,005E-14
40	39	78	3,3856279	261,844	0,000262	0,67482559	6,935E-17	1,82E-14	2,98E-14
60	57	114	4,9482254	288,39	0,000288	0,81859047	9,266E-17	2,67E-14	3E-14
80	77	154	6,6844448	310,051	0,00031	0,94617739	1,151E-16	3,57E-14	2,967E-14
100	95	190	8,2470423	327,265	0,000327	1,05415729	1,354E-16	4,43E-14	2,985E-14
120	114	228	9,8964508	344,56	0,000345	1,16851962	1,58E-16	5,45E-14	3,057E-14
140	134	268	11,63267	360,593	0,000361	1,27979637	1,811E-16	6,53E-14	3,119E-14
160	155	310	13,455701	374,822	0,000375	1,38279067	2,034E-16	7,63E-14	3,148E-14
180	174	348	15,105109	385,971	0,000386	1,46627572	2,221E-16	8,57E-14	3,153E-14

Teste Calowear 350 2h 2T 1

Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (m)	Q (m2/N)	V (m3)	K
10	10	20	0,8681097	178,521	0,000179	0,31367862	2,198E-17	3,92E-15	2,511E-14
20	19	38	1,6494085	207,027	0,000207	0,42185215	3,428E-17	7,1E-15	2,39E-14
40	39	78	3,3856279	247,875	0,000248	0,60474425	5,884E-17	1,46E-14	2,393E-14
60	57	114	4,9482254	272,32	0,000272	0,72990337	7,802E-17	2,12E-14	2,385E-14
80	77	154	6,6844448	293,447	0,000293	0,84755061	9,762E-17	2,86E-14	2,381E-14
100	95	190	8,2470423	309,266	0,000309	0,94139231	1,143E-16	3,53E-14	2,381E-14
120	114	228	9,8964508	323,811	0,000324	1,03202326	1,312E-16	4,25E-14	2,384E-14
140	134	268	11,63267	337,082	0,000337	1,11834916	1,48E-16	4,99E-14	2,382E-14
160	155	310	13,455701	350,194	0,00035	1,20704565	1,659E-16	5,81E-14	2,399E-14

180	174	348	15,105109	360,652	0,000361	1,28021521	1,812E-16	6,54E-14	2,404E-14
Teste Calowear 350 2h 2T 2									
Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (m)	Q (m2/N)	V (m3)	K
10	10	20	0,8681097	178,601	0,000179	0,31395981	2,201E-17	3,93E-15	2,516E-14
20	19	38	1,6494085	207,345	0,000207	0,4231491	3,444E-17	7,14E-15	2,405E-14
40	39	78	3,3856279	247,318	0,000247	0,60202946	5,844E-17	1,45E-14	2,372E-14
60	57	114	4,9482254	272,386	0,000272	0,73025721	7,807E-17	2,13E-14	2,388E-14
80	77	154	6,6844448	293,183	0,000293	0,84602629	9,736E-17	2,85E-14	2,372E-14
100	95	190	8,2470423	309,233	0,000309	0,94119142	1,142E-16	3,53E-14	2,38E-14
120	114	228	9,8964508	323,811	0,000324	1,03202326	1,312E-16	4,25E-14	2,384E-14
140	134	268	11,63267	337,613	0,000338	1,12187537	1,487E-16	5,02E-14	2,397E-14
160	155	310	13,455701	350,035	0,00035	1,20594982	1,657E-16	5,8E-14	2,394E-14
180	174	348	15,105109	360,545	0,000361	1,27945568	1,811E-16	6,53E-14	2,401E-14
Teste Calowear 350 4h 2T									
Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (m)	Q (m2/N)	V (m3)	K
10	10	20	0,8681097	177	0,000177	0,3083563	2,142E-17	3,79E-15	2,427E-14
20	19	38	1,6494085	204,957	0,000205	0,41345838	3,326E-17	6,82E-15	2,296E-14
40	39	78	3,3856279	245,566	0,000246	0,59353012	5,721E-17	1,4E-14	2,305E-14
60	57	114	4,9482254	269,772	0,00027	0,71630839	7,585E-17	2,05E-14	2,297E-14
80	77	154	6,6844448	290,501	0,000291	0,83061842	9,471E-17	2,75E-14	2,287E-14
100	95	190	8,2470423	305,763	0,000306	0,92018713	1,104E-16	3,38E-14	2,275E-14
120	114	228	9,8964508	319,989	0,00032	1,00780473	1,266E-16	4,05E-14	2,274E-14
140	134	268	11,63267	332,676	0,000333	1,08930434	1,422E-16	4,73E-14	2,26E-14
160	155	310	13,455701	345,576	0,000346	1,17542098	1,594E-16	5,51E-14	2,275E-14
180	174	348	15,105109	355,768	0,000356	1,24577628	1,74E-16	6,19E-14	2,276E-14
Teste Calowear 350 4h 2T									
Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (m)	Q (m2/N)	V (m3)	K
10	10	20	0,8681097	177,114	0,000177	0,30875363	2,146E-17	3,8E-15	2,433E-14
20	19	38	1,6494085	204,797	0,000205	0,4128131	3,318E-17	6,8E-15	2,289E-14
40	39	78	3,3856279	245,247	0,000245	0,59198908	5,698E-17	1,4E-14	2,293E-14
60	57	114	4,9482254	269,454	0,000269	0,71462065	7,558E-17	2,04E-14	2,286E-14

80	77	154	6,6844448	290,873	0,000291	0,83274707	9,507E-17	2,77E-14	2,298E-14
100	95	190	8,2470423	305,418	0,000305	0,91811176	1,101E-16	3,36E-14	2,264E-14
120	114	228	9,8964508	319,618	0,00032	1,00546915	1,261E-16	4,03E-14	2,263E-14
140	134	268	11,63267	332,517	0,000333	1,08826334	1,42E-16	4,72E-14	2,256E-14
160	155	310	13,455701	345,775	0,000346	1,1767751	1,597E-16	5,52E-14	2,28E-14
180	174	348	15,105109	355,449	0,000355	1,24354322	1,735E-16	6,17E-14	2,268E-14

Teste Calowear 350 8h 2T

Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (m)	Q (m2/N)	V (m3)	K
10	10	20	0,8681097	174,221	0,000174	0,29874958	2,043E-17	3,56E-15	2,278E-14
20	19	38	1,6494085	201,453	0,000201	0,39944204	3,158E-17	6,36E-15	2,143E-14
40	39	78	3,3856279	241,452	0,000241	0,57380973	5,438E-17	1,31E-14	2,155E-14
60	57	114	4,9482254	265,154	0,000265	0,69199452	7,202E-17	1,91E-14	2,144E-14
80	77	154	6,6844448	285,856	0,000286	0,80426824	9,024E-17	2,58E-14	2,144E-14
100	95	190	8,2470423	301,516	0,000302	0,89480215	1,059E-16	3,19E-14	2,151E-14
120	114	228	9,8964508	315,238	0,000315	0,97810036	1,21E-16	3,82E-14	2,142E-14
140	134	268	11,63267	327,74	0,000328	1,05721956	1,36E-16	4,46E-14	2,129E-14
160	155	310	13,455701	340,161	0,00034	1,13887309	1,521E-16	5,17E-14	2,136E-14
180	174	348	15,105109	349,862	0,00035	1,20475806	1,654E-16	5,79E-14	2,129E-14

Teste Calowear 350 8h 2T

Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (m)	Q (m2/N)	V (m3)	K
10	10	20	0,8681097	174,438	0,000174	0,29949425	2,051E-17	3,58E-15	2,289E-14
20	19	38	1,6494085	201,246	0,000201	0,39862158	3,149E-17	6,34E-15	2,134E-14
40	39	78	3,3856279	241,454	0,000241	0,57381923	5,438E-17	1,31E-14	2,155E-14
60	57	114	4,9482254	265,604	0,000266	0,69434532	7,239E-17	1,92E-14	2,159E-14
80	77	154	6,6844448	285,852	0,000286	0,80424573	9,023E-17	2,58E-14	2,144E-14
100	95	190	8,2470423	301,133	0,000301	0,89253035	1,055E-16	3,18E-14	2,14E-14
120	114	228	9,8964508	315,837	0,000316	0,98182097	1,217E-16	3,84E-14	2,158E-14
140	134	268	11,63267	327,696	0,000328	1,05693571	1,359E-16	4,45E-14	2,128E-14
160	155	310	13,455701	340,346	0,00034	1,1401122	1,523E-16	5,18E-14	2,14E-14
180	174	348	15,105109	349,882	0,00035	1,20489581	1,655E-16	5,79E-14	2,129E-14

Teste Calowear 400 4h 2T

Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (m)	Q (m2/N)	V (m3)	K
10	10	20	0,8681097	165,622	0,000166	0,26998668	1,755E-17	2,91E-15	1,86E-14
20	19	38	1,6494085	190,788	0,000191	0,35826832	2,683E-17	5,12E-15	1,724E-14
40	39	78	3,3856279	228,526	0,000229	0,51401705	4,611E-17	1,05E-14	1,729E-14
60	57	114	4,9482254	251,458	0,000251	0,6223536	6,142E-17	1,54E-14	1,734E-14
80	77	154	6,6844448	270,648	0,000271	0,72096791	7,659E-17	2,07E-14	1,723E-14
100	95	190	8,2470423	284,742	0,000285	0,79801188	8,919E-17	2,54E-14	1,711E-14
120	114	228	9,8964508	298,437	0,000298	0,8766205	1,027E-16	3,06E-14	1,72E-14
140	134	268	11,63267	310,434	0,00031	0,94851642	1,156E-16	3,59E-14	1,713E-14
160	155	310	13,455701	321,331	0,000321	1,0162757	1,282E-16	4,12E-14	1,701E-14
180	174	348	15,105109	331,668	0,000332	1,08271321	1,409E-16	4,67E-14	1,719E-14
Teste Calowear 400 4h 2T									
Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (m)	Q (m2/N)	V (m3)	K
10	10	20	0,8681097	165,346	0,000165	0,2690876	1,746E-17	2,89E-15	1,848E-14
20	19	38	1,6494085	190,639	0,000191	0,35770894	2,677E-17	5,1E-15	1,719E-14
40	39	78	3,3856279	228,657	0,000229	0,51460653	4,618E-17	1,06E-14	1,733E-14
60	57	114	4,9482254	251,353	0,000251	0,62183396	6,135E-17	1,54E-14	1,731E-14
80	77	154	6,6844448	270,249	0,00027	0,71884372	7,625E-17	2,06E-14	1,713E-14
100	95	190	8,2470423	284,922	0,000285	0,79902112	8,936E-17	2,55E-14	1,715E-14
120	114	228	9,8964508	298,407	0,000298	0,87644427	1,027E-16	3,06E-14	1,72E-14
140	134	268	11,63267	310,184	0,00031	0,94698931	1,153E-16	3,58E-14	1,708E-14
160	155	310	13,455701	321,443	0,000321	1,01698427	1,283E-16	4,12E-14	1,703E-14
180	174	348	15,105109	331,325	0,000331	1,08047496	1,405E-16	4,66E-14	1,712E-14
Teste Calowear 350 2h 2T									
Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (m)	Q (m2/N)	V (m3)	K
10	10	20	0,8681097	147,01	0,000147	0,21271595	1,227E-17	1,8E-15	1,155E-14
20	19	38	1,6494085	167,146	0,000167	0,2749782	1,804E-17	3,02E-15	1,016E-14
40	39	78	3,3856279	200,624	0,000201	0,39616131	3,12E-17	6,26E-15	1,027E-14
60	57	114	4,9482254	219,998	0,00022	0,47636929	4,113E-17	9,05E-15	1,016E-14
80	77	154	6,6844448	237,922	0,000238	0,55715431	5,203E-17	1,24E-14	1,029E-14
100	95	190	8,2470423	250,89	0,000251	0,6195452	6,101E-17	1,53E-14	1,031E-14
120	114	228	9,8964508	262,055	0,000262	0,67591361	6,952E-17	1,82E-14	1,023E-14

140	134	268	11,63267	273,056	0,000273	0,73385413	7,865E-17	2,15E-14	1,026E-14
160	155	310	13,455701	281,827	0,000282	0,78175648	8,648E-17	2,44E-14	1,006E-14
180	174	348	15,105109	289,027	0,000289	0,8222107	9,327E-17	2,7E-14	9,915E-15
Teste Calowear 350 2h 2T									
Tempo (s)	Ne (n)	NE (n")	d (m)	D1 (Mm)	D2 (m)	h (m)	Q (m2/N)	V (m3)	K
10	10	20	0,8681097	147,123	0,000147	0,21304308	1,23E-17	1,81E-15	1,158E-14
20	19	38	1,6494085	167,4	0,000167	0,27581457	1,812E-17	3,03E-15	1,022E-14
40	39	78	3,3856279	200,581	0,000201	0,39599151	3,118E-17	6,25E-15	1,026E-14
60	57	114	4,9482254	219,797	0,00022	0,47549922	4,102E-17	9,02E-15	1,012E-14
80	77	154	6,6844448	237,937	0,000238	0,55722457	5,204E-17	1,24E-14	1,029E-14
100	95	190	8,2470423	250,729	0,000251	0,61875031	6,089E-17	1,53E-14	1,028E-14
120	114	228	9,8964508	262,519	0,000263	0,6783093	6,989E-17	1,83E-14	1,03E-14
140	134	268	11,63267	273,624	0,000274	0,73691037	7,914E-17	2,17E-14	1,034E-14
160	155	310	13,455701	281,752	0,000282	0,78134045	8,641E-17	2,43E-14	1,005E-14
180	174	348	15,105109	289,109	0,000289	0,8226773	9,335E-17	2,7E-14	9,926E-15